



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMETAAN MODEL KINETIKA SINTESIS BIODIESEL  
RUTE NON ALKOHOL**

**TESIS**

**YUSLAN, ST**

**0906579046**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
UNIVERSITAS INDONESIA  
DEPOK  
JUNI 2011**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMETAAN MODEL KINETIKA SINTESIS BIODIESEL  
RUTE NON ALKOHOL**

**TESIS**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
Magister Teknik**

**YUSLAN, ST  
0906579046**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
KEKHUSUSAN PERLINDUNGAN LINGKUNGAN DAN  
KESELAMATAN KERJA  
DEPOK  
JUNI 2011**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Yuslan, ST.

NPM : 0906579046

Tanda Tangan :



Tanggal : 9 Juni 2011



## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :

Nama : Yuslan ST

NPM : 0906579046

Program Studi : Teknik Kimia

Judul Tesis : **Pemetaan Model Kinetika Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol**

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.



### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Heri Hermansyah, ST. M. Eng

(.....)

Penguji : Dr. Ing. Misri Gozan, M.Tech

(.....)

Penguji : Prof. Dr. Ir. Anondho Wijanarko, M.Eng

(.....)

Penguji : Bambang Heru Susanto, ST., MT

(.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 28 Juni 2011

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini  
:

Nama : Yuslan, ST.  
NPM : 0906579046  
Program Studi : Magister Teknik Kimia  
Departemen : Teknik Kimia  
Fakultas : Teknik  
Jenis karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**Pemetaan Model Kinetika Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol**

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non-eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan Memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 9 Juni 2011  
Yang menyatakan,

  
Yuslan, ST.

## KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat ridho dan rahmat-Nya, sehingga saya dapat menyelesaikan tesis berjudul **Pemetaan Model Kinetika Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol**. Penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan hingga penyusunan tesis ini, sangatlah sulit bagi saya untuk bisa menyelesaikannya. Karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

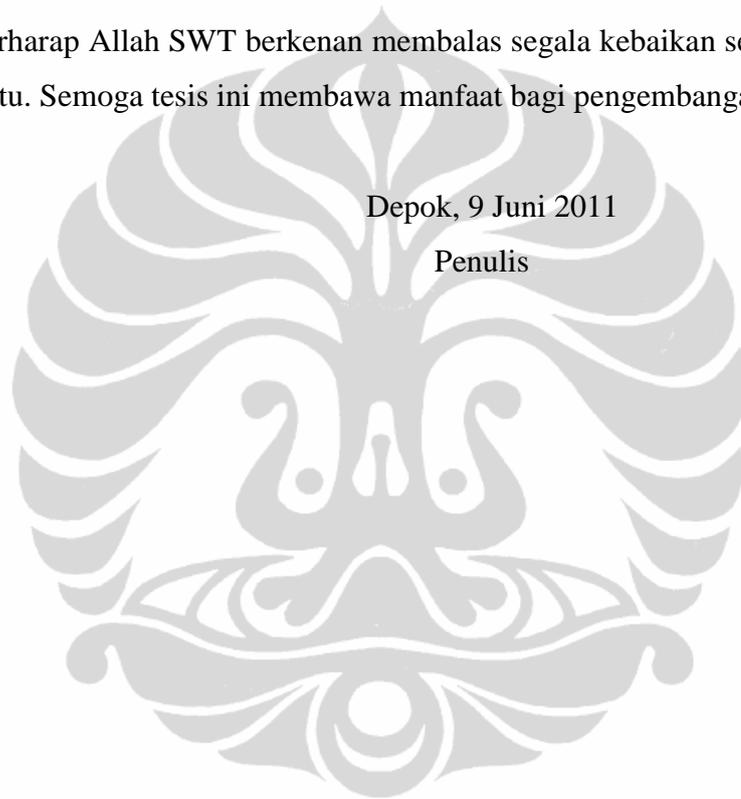
1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
2. Dr. Heri Hermansyah, ST., M.Eng, selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan dalam penyusunan tesis ini;
3. Ir. Mahmud Sudibandriyo, MSc., PhD., selaku pembimbing akademik (PA) yang telah memberikan nasehat dan semangat kepada penulis untuk terus maju dan berjuang dalam meraih gelar Magister Teknik;
4. Dr. H. Lukman Abunawas, SH, M.Si, selaku Bupati Konawe, Provinsi Sulawesi Tenggara, yang telah memberikan kesempatan dan dukungan moril maupun materil untuk bisa melanjutkan pendidikan Magister Teknik Kimia di Fakultas Teknik Universitas Indonesia;
5. Istri tercinta Syamsumarni, Amg, dan tiga putri tersayang, Siti Nurul Ainun Nisa (12), Fitriyah Walfajrin (9), dan Nurafifah Salsabila (5), yang selalu memberikan dorongan dan semangat dalam penyusunan tesis ini;
6. Orang tua Bpk Kisra Pagala dan Ibu Haswati, serta kakak dan adik-adik penulis (Endrawati S.Sos, dan Raslan, S.Sos, Irwan Farid Heper, S.Sos, Rosniwati, S.Pd, Awan Priadi S.Kom, serta Reti Adiawati Kisra, yang terus memberikan dukungan moril;
7. Seluruh dosen dan staf di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, atas dukungan, bimbingan, dan bantuannya selama penulis mengikuti perkuliahan hingga akhirnya penyusunan tesis ini;

8. Mas Agung, sahabat seperjuangan di Magister Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia angkatan 2009/2010 yang telah banyak memberikan bantuan maupun masukan, serta teman-teman seangkatan (Mba Faiz, Rini, Echa, Mas Agus, Mas Wasis, Mas Setyo, Mas Bono, Mas Ibad, Mas Bona, dan juga dari angkatan 2008/2009 (Mas Darman, Mas Joddy, dan Mba Aryani), serta teman-teman lainnya yang telah banyak membantu dalam menyelesaikan penulisan tesis ini.

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 9 Juni 2011

Penulis





## ABSTRAK

Nama : Yuslan, ST  
Program Studi : Megister Teknik Kimia  
Judul : Pemetaan Model Kinetika Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol

Model kinetika sintesis biodiesel rute non-alkohol telah banyak dibuat hanya saja sejauh ini belum mampu menggambarkan secara tepat perilaku setiap komponen yang terlibat untuk menghasilkan biodiesel. Reaksi model kinetika mekanisme Ping-Pong Bi Bi misalnya, yang mampu menggambarkan secara tepat perilaku setiap komponen dalam interesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel menggunakan *Candida rugosa* lipase, *Candida antarctica* lipase (Novozym 435), *Porcine pancreatic* lipase, *Candida cylindracea* lipase. tetapi perilaku komponen dalam penggunaan enzim terimmobilisasi tidak mampu terdeskripsi dengan baik menggunakan model ini. Hal yang sama dengan model kinetik berdasarkan mekanisme Michaelis-Menten yang mampu menggambarkan perilaku reaktan dan produk yang terlibat dalam reaksi. Namun, mekanisme ini hanya untuk reaksi satu produk – satu substrat. Model kinetika berbasis mekanisme bertingkat reversibel khususnya untuk data tersuspensi memiliki validitas yang cukup tinggi dalam menggambarkan profil konsentrasi reaktan, produk, dan intermediet pada sintesis biodiesel rute non-alkohol bila dibandingkan dengan reaksi bertingkat *irreversibel*. Mekanisme reaksi bertingkat yang dihasilkan memberikan gambaran sintesis biodiesel rute non alkohol yang lebih baik bila menggunakan biokatalis tersuspensi dari pada biokatalis terimmobilisasi. Hal ini dikarenakan enzim yang diimmobilisasi menyebabkan enzim tidak dapat mengkonversi substrat trigliserida secara total menjadi biodiesel karena adanya halangan transfer massa. Karena itu, review paper dan skripsi ini akan mencoba menyajikan model kinetika sintesis biodiesel rute non alkohol yang tepat, setidaknya dari hasil percobaan yang telah dilakukan.

**Kata Kunci** : biodiesel, rute non alkohol, model kinetika, Ping Pong Bi Bi, Michaelis-Menten, dan Stoikiometri.

## ABSTRACT

Name : Yuslan, ST  
Study Program : Chemical Engineering  
Title : Kinetics Mapping of Non Alcohol Routes Model of Biodiesel Synthesis

*Biodiesel synthesis kinetic model of non-alcoholic route has been created, but it's still unable to precisely describe the behavior of each component involved to produce biodiesel. Ping-Pong Bi Bi's Kinetic Reaction model mechanism for example, that can describe accurately the behavior of each component in interesterification triglycerides into biodiesel using *Candida rugosa* lipase, but the behavior of a component in the use of immobilized enzymes can not be describe clearly with this model. The same with the kinetic model based on Michaelis-Menten mechanism that is able to describe the behavior of reactants and products involved in the reaction. However, this mechanism only for the reaction of one product - a single substrate. The kinetic model based on multilevel reversible mechanism has a high validation in describing the concentration of reactant, product and intermediate in the non-alcohol route of biodiesel synthesis compared with the multilevel irreversible reaction. The multilevel reaction describe the better result of the non alcohol route model of biodiesel synthesis when using the suspended biocatalyst than immobilized biocatalyst. The result caused by the enzyme that immobilized unable to convert triglyceride substrate totally into biodiesel because the boundary in mass transfer. In this paper & thesis review will try to propose the correct non alcohol routes of biodiesel synthesis from several experimental result.*

**Keywords:** *biodiesel, non-alcoholic route, kinetic model, Ping Pong Bi Bi, Michaelis-Menten, and Stoichiometry.*

## DAFTAR ISI

	<b>Halaman</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	i
<b>HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS</b> .....	ii
<b>HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH</b> .....	iii
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	iv
<b>ABSTRAK</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>DAFTAR ISI</b> .....	vii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	ix
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	vi
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1 LATAR BELAKANG .....	1
1.2 RUMUSAN MASALAH .....	2
1.3 TUJUAN PENELITIAN .....	2
1.4 BATASAN MASALAH.....	3
1.5 SISTEMATIKA PENULISAN .....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	4
2.1 Mekanisme Stoikiometri.....	4
2.2 Model Kinetika Biodiesel Rute Non Alkohol .....	7
2.3 <i>State of The Art</i> .....	11
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b> .....	15
3.1 Diagram Alir Penelitian.....	15
3.2 Pengumpulan Data.....	15
3.3 Metode Analisis.....	15
<b>BAB IV HASIL REVIEW</b> .....	18
4.1 Model Kinetik Berbasis Stoikiometri .....	18
4.2 Model Kinetika Berbasis Satu Substrat-Satu Produk .....	30
4.3 Model Kinetik Berbasis Dua Substrat-Dua Produk .....	45
4.4 Peta Model Kinetik.....	65
<b>KESIMPULAN</b> .....	67
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	68

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Reaksi berseri dengan tiga tahapan .....	4
Gambar 2.2 Mekanisme sintesis biodiesel <i>reversible</i> .....	6
Gambar 2.3 Tahapan sintesis biodiesel <i>reversible</i> .....	6
Gambar 2.4. Skema reaksi enzimatik dengan satu substrat .....	8
Gambar 2.5 Laju reaksi versus konsentrasi substrat untuk reaksi yang mengikuti kinetika Michaelis-Menten .....	9
Gambar 2.6 Tahap dasar reaksi berkatalis enzim inhibisi substrat.....	10
Gambar 2.7 Penghalangan daerah aktif enzim oleh substrat .....	10
Gambar 2.8 Inhibisi kompetitif produk .....	10
Gambar 3.1 Diagram alir pemetaan model kinetika sintesa biodiesel rute non alkohol .....	15
Gambar 4.1 Skema Model Kinetika Biodiesel rute non alkohol .....	18
Gambar 4.2 Skema reaksi dengan mekanisme reaksi bertingkat secara <i>reversible</i> .....	19
Gambar 4.3 Mekanisme reaksi bertingkat <i>irreversible</i> dengan tiga tahapan .....	19
Gambar 4.4 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 1 (menggunakan biokatalis <i>Candida rugosa lipase</i> dalam bentuk tersuspensi substrat minyak sawit).....	23
Gambar 4.5 Hasil <i>fitting</i> model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 1 (menggunakan biokatalis <i>Candida rugosa lipase</i> dalam bentuk tersuspensi substrat minyak sawit).....	23
Gambar 4.6 Perbandingan <i>fitting</i> kedua model reaksi bertingkat terhadap data 1. Reaksi bertingkat <i>reversible</i> ( — ), reaksi bertingkat <i>irreversible</i> (...). .....	24
Gambar 4.7 Grafik Konsentrasi Trigliserida .....	27
Gambar 4.8 Perbandingan konsentrasi hasil model dengan data percobaan, waktu reaksi pada suhu 40 °C dan katalis-dengan rasio 0.1:1. Metil ester (■), triacetin (●), diacetinmonoglycerides (□), monoacetindiglycerides (○) dan trigliserida (▲). .....	27
Gambar 4.9 Reaksi enzimatik berdasarkan mekanisme Michaelis Menten .....	30
Gambar 4.10 Reaksi sintesis biodiesel menggunakan mekanisme Michaelis Menten .....	30
Gambar 4.11 Reaksi Enzimatik Berbasis Michaelis – Menten Adsorpsi .....	32
Gambar 4.12 Hasil <i>Fitting</i> Model Reaksi terhadap Hasil Reaksi Sintesis Biodiesel menggunakan Novozym 435 (Substat = Minyak Jelantah; T = 50 Jam; T = 370C; Rasio Mol Reaktan = 1:12). .....	35
Gambar 4.13 Hasil <i>Fitting</i> Model Kinetika Michaelis – Menten terhadap Data di atas.....	37
Gambar 4.14 Kurva perbandingan nilai <i>error</i> dan data <i>fitting</i> model kinetik Michaelis Menten non inhibishi dengan Michaelis Menten adsorpsi .....	39

Gambar 4.15 Hasil Pemodelan untuk metode linierisasi Michaelis-Menten menggunakan biokatalis dalam bentuk tersuspensi.....	40
Gambar 4.16 Hasil pemodelan untuk metode linierisasi Michaelis-Menten menggunakan biokatalis dalam bentuk tersuspensi	40
Gambar 4.17 Hasil pemodelan metode linierisasi terhadap hasil sintesis biodiesel menggunakan lipase terimmobilisasi metode adsorpsi .....	41
Gambar 4.18 Hasil pemodelan metode linierisasi terhadap hasil sintesis biodiesel menggunakan lipase terimmobilisasi metode adsorpsi .....	41
Gambar 4.19 Hasil pemodelan metode linierisasi terhadap hasil reaksi sintesis biodiesel menggunakan <i>Candida antarctica</i> lipase.	43
Gambar 4.20 Grafik Penurunan Konsentrasi Substrat. Data Percobaan (ditandai dengan titik segi 4) data model ditandai dengan garis lurus. 1.Tanpa inhibisi substrat, 2.Dengan inhibisi substrat.....	43
Gambar 4.21 Peta Model Kinetika Berbasis Satu Substrat -Satu Produk ..	45
Gambar 4.22 Skema reaksi model yang diusulkan .....	47
Gambar 4.23 Skema konseptual menyeluruh mekanisme Ping-Pong BiBi	48
Gambar 4.24 Inhibisi kompetitif enzim oleh produk .....	48
Gambar 4.25 Skema konseptual keseluruhan mekanisme Ping Pong Bi Bi dengan inhibisi produk.....	48
Gambar 4.26 Hasil pencocokan kurva antara perhitungan model dan data eksperimen.....	51
Gambar 4.27. <i>Fitting</i> model kinetika dengan eksperimen menggunakan substrat berupa minyak kelapa sawit dan metil asetat; perbandingan mol 1:12; temperatur reaksi 37 0c; konsentrasi enzim 4% wt. Katalis yang digunakan adalah <i>Candida rugosa lipase</i> tersuspensi (atas) dan terimmobilisasi (bawah).....	53
Gambar 4.28 <i>Fitting</i> model kinetika dengan eksperimen menggunakan substrat berupa minyak jelantah dan metil asetat; perbandingan mol 1:12; temperatur reaksi 37 0c; konsentrasi enzim 4% wt. Katalis yang digunakan adalah <i>candida rugosa lipase</i> tersuspensi (atas) dan terimmobilisasi (bawah).....	54
Gambar 4.29 <i>Fitting</i> model kinetika dengan eksperimen menggunakan substrat berupa minyak kedelai dengan metil asetat (masing – masing 5 gram) katalis <i>Candida antartica</i> lipase terimmobilisasi seberat 0,5 gram; suhu 40°C osilasi 150 kali/menit.....	55
Gambar 4.30 <i>Fitting</i> eksperimen sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada T= 37 <sup>0</sup> C, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan <i>Porcine pancreatic</i> lipase tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (□, o), hasil fitting (—).....	57

Gambar 4.31 <i>Fitting</i> eksperimen sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T= 37^{\circ}\text{C}$ , rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan <i>Porcine pancreatic</i> lipase terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen ( $\square$ , $\circ$ ), hasil fitting (—).....	57
Gambar 4.32 Konsentrasi gliserol persatuan waktu (A) dan konsentrasi biodiesel persatuan waktu (B).....	61
Gambar 4.33 Grafik konsentrasi Metil oleat (Biodiesel) vs waktu .....	61
Gambar 4.34 Grafik perbandingan Data percobaan dan data model antara konsentrasi metil oleat awal dengan kecepatan reaksi awal..	62
Gambar 4.35 Peta Model Kinetik Berbasis Dua Substrat-Dua Produk ....	63
Gambar 4.36 Peta Model Kinetika Sisntesis Biodiesel Rute Non Alkohol	65



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 <i>Summary</i> Rute Non Alkohol .....	14
Tabel 4.1 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida rugosa</i> Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Sawit .....	22
Tabel 4.2 Parameter Kinetik Hasil Estimasi Untuk Reaksi Bertingkat <i>Reversible</i> .....	25
Tabel 4.3 Parameter Kinetik Hasil Estimasi Untuk Reaksi Bertingkat <i>Irreversible</i> .....	25
Tabel 4.4 Estimasi parameter kinetik .....	26
Tabel 4.5 <i>Error</i> konsentrasi teori dan eksperimen .....	26
Tabel 4.6 Nilai $V_{max}$ dan $K_m$ untuk Grafik Hasil <i>Fitting</i> Metode Linierisasi .....	36
Tabel 4.7 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida rugosa</i> Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Sawit .....	37
Tabel 4.8 Parameter Hasil Estimasi Menggunakan Model Kinetika Michaelis – Menten terhadap Data di atas .....	37
Tabel 4. 9 Nilai $V_{max}$ dan $K_m$ untuk masing-masing grafik hasil fitting metode linierisasi .....	42
Tabel 4.10 Nilai estimasi konstanta kinetika dari model yang diusulkan (dalam $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).....	50
Tabel 4.11 Hasil analisis sensitivitas parameter kinetika untuk model minyak goreng baru.....	51
Tabel 4.12 Hasil analisis sensitivitas parameter kinetika untuk model minyak goreng bekas .....	52
Tabel 4.13 Hasil <i>fitting</i> parameter kinetika .....	58
Tabel 4.14 Sensitivits parameter kinetika .....	59
Tabel 4.15 <i>Error</i> Model Kinetik <i>Reversible</i> dan <i>Irreversible</i> .....	63

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Kenaikan harga bahan bakar minyak (BBM) dunia menginduksi terjadinya krisis energi belakangan ini. Hal tersebut membuat Indonesia perlu mencari sumber-sumber bahan bakar alternatif yang mungkin dikembangkan, karena persediaan sumber daya energi yang berasal dari minyak bumi akan semakin menipis seiring dengan bertambahnya industri pengguna mesin *diesel*, yang akan mengakibatkan peningkatan konsumsi bahan bakar minyak khususnya solar, D. A Prameshwari (2009). Oleh karena itu, perlu dicari sumber bahan bakar alternatif yang dapat terbarukan dan ramah lingkungan untuk mengatasi hal tersebut. Salah satu alternatif yang kini sedang dikembangkan adalah biodiesel, R. I. Mukti (2009).

*Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) atau yang biasa disebut dengan biodiesel merupakan sumber energi alternatif menjanjikan yang saat ini diproduksi secara komersial melalui proses transesterifikasi antara minyak atau lemak dengan alkohol, biasanya metanol. Dengan bantuan katalis asam atau basa, dalam transesterifikasi terjadi proses pemindahan asam lemak gliserida dari gliserol ke metanol untuk menghasilkan FAME dan gliserol. Namun terdapat beberapa kelemahan dalam reaksi katalis berbasis alkali atau asam, yaitu kesulitan untuk *recovery* gliserol, kebutuhan untuk memisahkan garam residu yang terbentuk, M. Amida (2010).

Selain itu, katalis alkali tersebut akan bereaksi dengan trigliserida sehingga terjadi reaksi penyabunan. Reaksi samping yang tidak diinginkan ini dapat mengakibatkan proses pemisahan produk semakin sulit dan menurunkan *yield* biodiesel yang pada akhirnya dapat meningkatkan biaya produksi. Untuk mengatasi masalah tersebut, maka diperlukan katalis yang tidak bercampur homogen dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik sehingga menghasilkan produk yang diinginkan tanpa reaksi samping, Y. Xu, *et. al* (2005), D. A. Prameshwari (2009).

Belakangan ini penelitian enzim lipase sebagai biokatalis terus dikembangkan. Penggunaan enzim lipase sebagai biokatalis untuk sintesis biodiesel sangat menjanjikan karena mampu memperbaiki kelemahan katalis alkali, yakni mampu mengarahkan

reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang tidak diinginkan, A. Yudistira (2009).

Sehingga penting untuk dijaga agar aktivitas dan stabilitas enzim tetap tinggi selama reaksi berlangsung. Untuk itu, dilakukanlah sintesis biodiesel melalui rute non alkohol, H. Hermansyah (2008). Pada sintesis biodiesel melalui rute non alkohol, alkohol akan digantikan dengan alkil asetat yang sama-sama berfungsi sebagai pensuplai gugus alkil. Penggantian ini diharapkan dapat menjaga stabilitas dan aktivitas enzim selama berlangsungnya reaksi. Di samping itu, produk samping rute non alkohol ini, yaitu triasetil gliserol, mempunyai nilai jual yang lebih tinggi bila dibandingkan produk samping rute alkohol, yaitu gliserol, Wei Du, *et al.* (2004), M. Amida (2010).

Sejauh ini penelitian tentang sintesis biodiesel rute non alkohol terus dilakukan. beberapa peneliti bahkan sudah mencoba membuat model kinetika dari penelitian yang mereka lakukan. Karena itu, dalam penelitian ini akan dilihat kelebihan dan kekurangan dari model reaksi interesterifikasi sintesis biodiesel menggunakan mekanisme reaksi bertingkat *reversible* dan *irreversible*, reaksi satu substrat-satu produk serta reaksi dua substrat-dua produk yang telah disusun.

Sehingga diperoleh model kinetika sintesa biodiesel rute non alkohol yang lebih baik, dengan nilai parameter-parameter kinetik yang berguna dalam memperkirakan laju reaksi pada setiap waktu dengan kondisi operasi yang sebelumnya telah ditetapkan. Tentunya dengan merangkum semua hasil penelitian kinetika sintesis biodiesel rute non alkohol yang telah dilakukan di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, serta paper terkait dari jurnal internasional.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Permasalahan yang akan dirumuskan dalam penelitian ini adalah bagaimana mereview semua hasil penelitian terkait model kinetika sintesis biodiesel rute non alkohol yang telah dilakukan di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia maupun paper terkait dari jurnal internasional.

## **1.3 Tujuan Penelitian**

- Melakukan pemetaan model kinetika reaksi sintesa biodiesel rute non alkohol yang telah dilakukan di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik

Universitas Indonesia, dan juga di negara lain melalui jurnal internasional, sehingga memudahkan proses penelitian lebih lanjut.

- Menentukan model yang tepat untuk menggambarkan perilaku reaksi interesterifikasi sintesis biodiesel rute non alkohol.

#### **1.4 Batasan Masalah**

Penelitian ini dibatasi pada data hasil penelitian yang telah dilakukan di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia serta paper hasil publikasi terkait dengan model kinetika sintesis biodiesel rute non alkohol.

#### **1.5 Sistematika Penulisan**

Susunan penulisan dalam tesis ini adalah sebagai berikut:

##### **Bab I : Pendahuluan**

Bab ini menjelaskan tentang latar belakang penelitian, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penelitian.

##### **Bab II : Tinjauan Pustaka**

Bab ini berisi tentang prinsip dasar ilmu yang berkaitan dengan penelitian yang meliputi model kinetika biodiesel, model kinetika biodiesel rute non alkohol dan *state of the arts*.

##### **Bab III: Metodologi Penelitian**

Bab ini berisi penjelasan tentang diagram alir penelitian dan pengumpulan data serta metode analisis.

##### **Bab IV: Hasil dan Pembahasan**

Bab ini berisi tentang hasil dari penelitian sesuai alur yang diberikan pada BAB III beserta pembahasan dari masing-masing hasil yang diperoleh.

##### **Bab V: Kesimpulan**

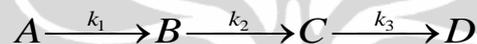
Bab ini berupa kesimpulan dari penelitian yang dilakukan.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Mekanisme Stoikiometri

Reaksi *irreversibel* dapat didefinisikan sebagai reaksi yang berjalan satu arah, dimulai dengan reaktan awal kemudian menghasilkan zat *intermediet* atau produk akhir. Reaksi bertingkat dapat dipandang sebagai reaksi *irreversibel* yang berjalan secara berurutan yang dapat diklasifikasikan ke dalam 2 jenis, yaitu yang berorde satu dan gabungan orde satu serta orde dua, E. Andini (2009). Reaksi bertingkat berorde satu merupakan jenis yang paling sederhana. Skema reaksi bertingkat orde satu yang terdiri atas tiga tahapan reaksi ditunjukkan pada gambar di bawah.



**Gambar 2.1** Reaksi berseri dengan tiga tahapan

Dalam kasus ini, A adalah reaktan, B dan C disebut sebagai zat *intermediet* dan D adalah produk. Konstanta laju reaksi elementer disimbolkan dalam  $k_1$ ,  $k_2$ , dan  $k_3$ . Mekanisme di atas dapat dituliskan dalam persamaan laju berikut :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2.2)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B - k_3 C_C \quad (2.3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C \quad (2.4)$$

Keempat persamaan di atas menggambarkan perubahan konsentrasi reaktan A, zat intermediet B dan C serta produk D terhadap waktu. Persamaan (2.1) dapat langsung diintegrasikan untuk mendapatkan

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t) \quad (2.5)$$

Sedangkan konsentrasi B diperoleh dari persamaan (2.2) dengan mensubstitusikan nilai konsentrasi A yang telah diturunkan sebelumnya pada persamaan (2.5)

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) - k_2 C_B \quad (2.6)$$

yang dapat ditulis ulang sebagai

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) \quad (2.7)$$

Persamaan (2.7) merupakan persamaan diferensial linear orde satu dengan bentuk

$\frac{dy}{dx} + Py = Q$  yang diselesaikan dengan mengalihkan persamaan diferensial tersebut

dengan faktor integrasi  $\mu = e^{\int P dx}$  untuk menghasilkan solusi  $y = \frac{\int Q \mu dx}{\mu}$ . Dalam

kasus ini solusi tersebut adalah:

$$\begin{aligned} \mu &= e^{\int k_2 dt} = e^{k_2 t} \\ C_B &= \frac{\int k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt}{e^{k_2 t}} \\ C_B &= \frac{k_1 C_{A0} \int_0^t e^{(k_2 - k_1)t} dt}{e^{k_2 t}} \\ C_B &= \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + C_{B0} \exp(-k_2 t) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Suku pertama di sebelah kanan dari persamaan (2.8) menggambarkan jumlah B yang dihasilkan dari A, sementara suku kedua memberikan B yang diperoleh jika ia hadir pada awal reaksi. Jika konsentrasi B pada awal reaksi adalah nol, maka persamaan (2.8) berkurang menjadi, M. Amida (2010).

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \quad (2.9)$$

Jika kita substitusikan persamaan (2.9) ini ke dalam persamaan (2.3) maka akan diperoleh

$$\frac{dC_C}{dt} + k_3 C_C = \left[ \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{k_2 - k_1} \right] \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \quad (2.10)$$

Dan dengan menerapkan teknik integrasi yang sama seperti sebelumnya, dapat dicari nilai konsentrasi C yaitu

$$C_C = \left[ \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right] \exp(-k_1 t) + \left[ \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} \right] \exp(-k_2 t) + \left[ \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right] \exp(-k_3 t) \quad (2.11)$$

Untuk menentukan konsentrasi D bisa diperoleh dari neraca massa reaksi

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C + C_D \quad (2.12)$$

Sehingga

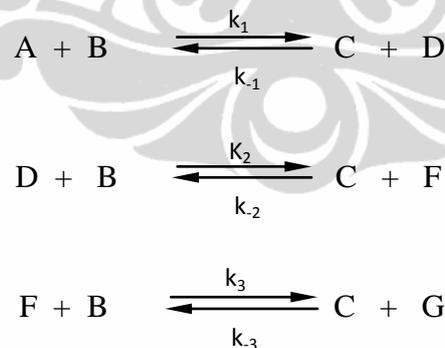
$$C_D = C_{A0} - (C_A + C_B + C_C) \quad (2.13)$$

Kinetika orde satu seperti ini memenuhi jika dipakai alkohol yang sangat berlebih. Mekanisme *reversible* orde dua juga bisa dipakai, M. Amida (2010). Stoikiometri reaksi memerlukan 3 mol alkohol (B) dan 1 mol trigliserida (A) untuk menghasilkan 3 mol FAME (C) dan 1 mol gliserol (G). Persamaan reaksinya sebagai berikut:



**Gambar 2.2** Mekanisme sintesis biodiesel *reversible*

Pada proses ini terdapat tiga reaksi *reversible* berurutan dimana tiap mol metil ester dihasilkan tiap tahap, dan produk intermedit berupa monogliserida dan digliserida. Urutan reaksinya adalah sebagai berikut:



**Gambar 2.3** Tahapan sintesis biodiesel *reversible*

Dimana, A adalah trigliserida, D (digliserida), F (monogliserida), B (alkohol/metil asetat), C sebagai biodiesel, serta G adalah gliserol/triasetil gliserol. Di sini, D dan B sebagai zat intermediet karena bukan produk akhir. Dalam sintesis biodiesel, trigliserida A mengalami reaksi interesterifikasi menjadi digliserida (D), monogliserida (F) dan gliserol (G), dimana pada setiap tahap tersebut dihasilkan

biodiesel (C). Parameter  $k_1$ ,  $k_2$ , dan  $k_3$  merupakan konstanta laju reaksi untuk reaksi maju dan konstanta  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$  dan  $k_{-3}$  merupakan konstanta reaksi untuk reaksi balik. Laju konsentrasi untuk setiap komponen diberikan sebagai berikut, E. Andini (2009).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_{-1} C_C C_D \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D - k_2 C_D C_T + k_{-2} C_C C_F \quad (2.15)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_3 C_D C_B - k_{-2} C_B C_F - k_3 C_F C_B + k_{-3} C_C C_G \quad (2.16)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D + k_2 C_D C_B - k_{-2} C_C C_F + k_3 C_F C_B - k_{-3} C_C C_G \quad (2.17)$$

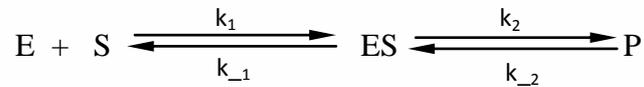
$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_F C_B - k_{-3} C_C C_G \quad (2.18)$$

Pada gambar di atas,  $k_1$ ,  $k_2$ , dan  $k_3$  merupakan konstanta reaksi maju, sedangkan  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ , dan  $k_{-3}$  adalah konstanta reaksi balik. Pada metanolisis ini, terdapat dua lapisan yang saling tidak bercampur. Dengan demikian, perpindahan massa lebih dominan mengontrol kinetika reaksi pada permulaan. Namun, segera setelah metil ester dihasilkan pada sistem reaksi, zat ini menjadi *cosolvent* yang melarutkan metanol dan minyak tumbuhan sehingga hanya terdapat satu lapisan saja dan reaksi kimia yang mengontrol kinetika, E. Andini (2009).

## 2.2 Model Kinetika Biodiesel Rute Non Alkohol

Kasus paling sederhana dari sebuah reaksi yang berkatalis enzim adalah saat hanya terdapat satu substrat tunggal saja, contohnya pada proses hidrolisis ester. Ketergantungan terhadap konsentrasi substrat dalam banyak kasus ditunjukkan oleh gambar 2.6. Laju reaksi bervariasi secara linear terhadap konsentrasi substrat pada saat konsentrasi rendah atau kinetika orde satu kemudian menjadi independen terhadap konsentrasi substrat atau kinetika orde nol saat konsentrasi tinggi, A

Yudistira (2009). Perilaku semacam ini, pertama kali dijelaskan oleh Michaelis & Menten dalam bentuk mekanisme sebagai berikut.



**Gambar 2.4** Skema reaksi enzimatik dengan satu substrat

Di sini E dan S adalah substrat dan enzim, P merupakan produk, dan ES merupakan sebuah kompleks enzim-substrat. Dalam banyak kasus, setidaknya pada tahapan awal, konsentrasi produk sangat rendah sehingga reaksi balik yang dikarakterisasi dengan konstanta  $k_{-2}$  dapat diabaikan. Pada akhirnya, laju reaksi  $k_2C_{ES}$  dan dekomposisi  $k_{-1}C_{ES}$  dari kompleks enzim-substrat akan setara dengan laju pembentukan  $k_1C_EC_S$  sehingga

$$k_1C_EC_S = k_{-1}C_{ES} + k_2C_{ES} \quad (2.19)$$

Konsentrasi enzim total,  $C_{E\ Total}$ , setara dengan jumlah konsentrasi dari enzim bebas,  $C_E$ , dan enzim yang terikat dengan substrat,  $C_{ES}$ .

$$C_{E\ Total} = C_E + C_{ES} \quad (2.20)$$

Dapat ditulis juga sebagai  $C_E = C_{E\ Total} - C_{ES}$

Dan dengan mensubstitusikan hasil ini kepada persamaan (2.19) diperoleh

$$k_1(C_{E\ Total} - C_{ES})C_S = k_{-1}C_{ES} + k_2C_{ES} \quad (2.21)$$

Yang dengan pengaturan ulang diperoleh

$$C_{ES} = \frac{k_1C_S C_{E\ Total}}{k_{-1} + k_2 + k_1C_S} \quad (2.22)$$

Karena laju pembentukan produk, dituliskan sebagai  $v$ , adalah  $k_2C_{ES}$  maka

$$v = k_2C_{ES} = \frac{k_1k_2C_S C_{E\ Total}}{k_{-1} + k_2 + k_1C_S} \quad (2.23)$$

$$v = \frac{k_2C_S C_{E\ Total}}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_S} \quad (2.24)$$

Atau 
$$v = \frac{k_2C_S C_{E\ Total}}{K_m + C_S} \quad (2.25)$$

Persamaan (2.25) dikenal sebagai persamaan Michaelis-Menten dan konstanta  $K_m$ , setara dengan  $(k_{-1}+k_2)/k_1$ , disebut konstanta Michaelis.

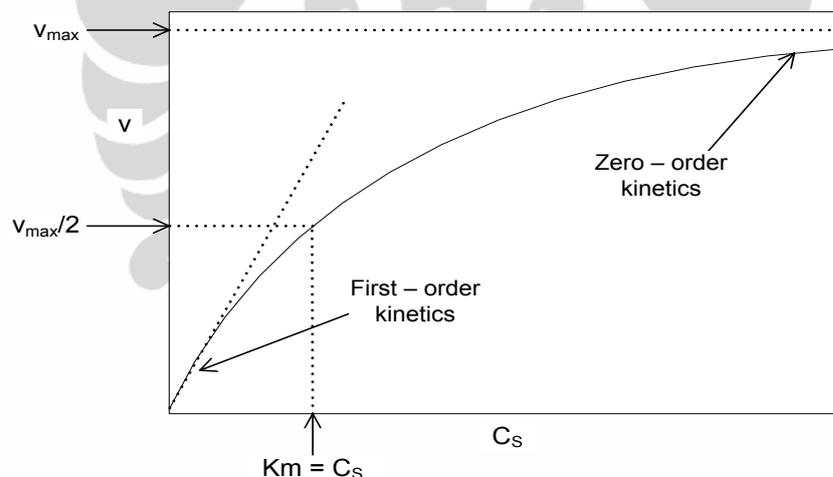
Saat  $C_S$  jauh sangat kecil, nilainya dapat diabaikan sebagai penyebut dalam perbandingan dengan  $K_m$ , sehingga persamaan (2.24) menjadi

$$v = \frac{k_2 C_S C_{E,Total}}{K_m} \quad (2.26)$$

sehingga reaksi akan mengikuti kinetika orde pertama terhadap konsentrasi substrat. Sebaliknya saat konsentrasi substrat jauh lebih besar dibandingkan  $K_m$ ,  $C_S \gg K_m$ , maka

$$v = k_2 C_{E,Total} \quad (2.27)$$

sehingga reaksi akan berjalan dengan kinetika reaksi orde nol. Enzim kemudian akan jenuh terhadap substrat, dan lebih jauh kenaikan konsentrasi substrat tidak akan berdampak lagi terhadap laju reaksi. Semua fenomena ini ditunjukkan pada gambar 2.8.



**Gambar 2.5** Laju reaksi versus konsentrasi substrat untuk reaksi yang mengikuti kinetika Michaelis-Menten.

Persamaan (2.51) dapat ditulis sebagai berikut :

$$v = \frac{v_{max} C_S}{K_m + C_S} \quad (2.28)$$

dimana  $v_{max}$  (laju reaksi maksimum), setara dengan  $k_2 C_{E,Total}$ , merupakan laju reaksi tercepat pada konsentrasi substrat yang tinggi. Saat  $C_S$  setara dengan  $K_m$ , maka persamaan (2.28) dapat ditulis ulang menjadi

$$v = \frac{v_{\max} C_S}{C_S + C_S} = \frac{v_{\max}}{2} \quad (2.29)$$

Modifikasi model Michaelis-Menten dapat dilakukan jika substrat (seperti alkil asetat) yang dipakai sangat berlebih sehingga reaksi dapat disederhanakan menjadi model substrat tunggal. Alkohol diketahui secara umum dapat menghambat katalis enzim dengan cara dehidrasi osmosis permukaan sel dan/atau mengganggu pH *interceluler*, sehingga model inhibisi substrat dan inhibisi kompetitif produk diasumsikan untuk menggambarkan reaksi tersebut, A. Yudistira (2009).

Tahap dasar untuk reaksi berkatalis enzim digambarkan sebagai berikut:



**Gambar 2.6** Tahap dasar reaksi berkatalis enzim inhibisi substrat

E merupakan enzim, S adalah substrat, P adalah produk dan ES merupakan kompleks enzim-substrat. Inhibisi substrat akan mengarahkan ke satu persamaan lain, seperti ditunjukkan di bawah ini, yang mengindikasikan penghalangan daerah aktif enzim oleh substrat untuk membentuk kompleks non-reaktif ES'.



**Gambar 2.7** Penghalangan daerah aktif enzim oleh substrat

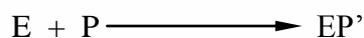
Bentuk persamaan Michaelis-Menten yang dimodifikasi untuk inhibisi substrat diberikan pada persamaan berikut:

$$rate = \frac{ds}{dt} = \frac{V_m S}{K_m + S + S^2 / K_i'} \quad (2.30)$$

Dengan mengintegrasikan persamaan (2.30) dan mensubstitusikan kondisi  $S = S_0$  pada  $t = t_0$ , menghasilkan:

$$Vmt = (S_0 - S) + \frac{S_0^2 - S^2}{2K_i'} + K_m \ln \frac{S_0}{S} \quad (2.31)$$

Inhibisi kompetitif produk akan mengarahkan ke persamaan lain, yaitu



**Gambar 2.8** Inhibisi kompetitif produk

Di sini, produk diasumsikan menghambat sisi aktif enzim untuk membentuk *dead-end complex*. Persamaan laju reaksi untuk gambar 2.19 dan gambar 2.21 adalah:

$$rate = \frac{ds}{dt} = \frac{V_m S}{K_m (1 + (S_0 - S)/K_i) + S} \quad (2.32)$$

Dengan mengintegrasikan persamaan (2.31) dan mensubstitusikan kondisi  $S = S_0$  pada  $t = t_0$ , menghasilkan:

$$Vmt = (S_0 - S) \left( 1 - \frac{K_m}{K_i} \right) + K_m \ln \frac{S_0}{S} \left( 1 + \frac{S_0}{K_i} \right) \quad (2.33)$$

### 2.3 State Of The Arts Biodiesel Rute Non Alkohol

Seiring dengan berkembang ilmu dan teknologi di bidang bioenergi terbarukan, proses produksi biodiesel pun terus dikembangkan hingga akhirnya ditemukan rute non alkohol. Ini merupakan rute baru karena selama ini proses produksi biodiesel dilakukan dengan cara esterifikasi, yakni mereaksikan minyak lemak dengan alkohol hingga akhirnya diperoleh biodiesel yang dalam istilah kimia disebut dengan FAME (*Fatty Acid Methyl Esthers*),

Hanya saja, dibandingkan dengan proses konvensional, penelitian sintesis biodiesel melalui rute non alkohol belum begitu banyak dilakukan. Sejauh ini, *research group* dari China, W. Du, *et al.* (2004), telah melakukan penelitian reaksi interesterifikasi antara minyak kedelai dengan metil asetat menggunakan *Candida antarctica* lipase. Hasilnya, dua publikasi internasional berhasil dibuat, dimana dalam penelitian tersebut dilakukan studi komparasi antara rute alkohol dan non alkohol. Dalam laporannya yang mereaksikan 9.65 g minyak kedelai, 30 % *novozym 435* (oil wt) pada suhu 40°C menghasilkan yield biodiesel sebesar 92%, W. Du, *et al.* (2004). Penelitian tentang persamaan model kinetika sederhana untuk reaksi interesterifikasi substrat trigliserida dengan metil asetat sebagai pendonor alkil untuk memproduksi biodiesel juga dilakukan peneliti dari China pada tahun berikutnya, Xu *et al.* (2005).

Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia mulai melakukan penelitian sintesis biodiesel rute non alkohol pada tahun 2008 dengan menggunakan biokatalis, H. Hermansyah (2008). Hasil penelitian yang dilakukan bahkan diikutsertakan dalam seminar nasional di Universitas Diponegoro Semarang pada tahun yang sama.

Dalam laporan penelitian tersebut fungsi metanol yang biasa digunakan dalam proses sintesa biodiesel secara konvensional diganti dengan metil acetat sebagai alkil dan lipase sebagai biokatalis, H. Hermasyah (2008). Penggantian alkil dengan metil acetat diharapkan dapat mengatasi kelemahan dalam proses sintesa biodiesel rute non alkohol seperti kesulitan dalam pemisahan gliserol. Setelah itu, grup riset dari Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia terus melakukan penelitian sintesis biodiesel dari minyak kelapa sawit melalui rute baru non alkohol.

Penelitian yang dilakukan tersebut untuk mengetahui konsentrasi biodiesel (mol/L) yang terbentuk dari reaktan alkil asetat menggunakan biokatalis *Candida rugosa* dalam bentuk tersuspensi, lipase terimmobilisasi metode adsorpsi, dan lipase terimmobilisasi dalam bentuk sol-gel (*Novozym 435*), H. Hermansyah et al (2008). Penelitian yang dilakukan juga menyelidiki pengaruh biokatalis terhadap konsentrasi biodiesel yang dihasilkan. Sedangkan lipase yang terimmobilisasi di uji stabilitasnya. Reaksi dilakukan dalam reaktor *batch* dengan analisa sampel menggunakan HPLC. Selanjutnya dilakukan pemodelan secara sederhana terhadap laju konsentrasi biodiesel yang terbentuk untuk menentukan nilai  $K_m$  dan  $V_{max}$  reaksi menggunakan persamaan Michaelis-Menten, H. Hermansyah et al (2008)..

Hasil penelitian tersebut, sudah diikutsertakan pada seminar nasional di Institut Teknologi Sepuluh November dan Institut Teknologi Bandung (ITB). Topik yang diseminarkan adalah sintesis biodiesel dengan rute non alkohol menggunakan *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi. Dalam laporannya dituliskan bahwa lebih dari 86% rantai asam lemak dari trigliserida minyak kelapa sawit dikonversi menjadi biodiesel pada kondisi konsentrasi biokatalis sebesar 4% wt substrat, rasio mol minyak/metil asetat 1/12 selama 50 jam reaksi, H. Hermansyah *et al.* (2008)

Pada tahun yang sama penelitian dengan topik sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan *Candida rugosa* lipase yang terimmobilisasi melalui metode adsorpsi juga dilakukan di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Sama dengan hasil penelitian sebelumnya, kali ini pun telah diikutsertakan dalam seminar nasional yang diselenggarakan di Institut Teknologi Bandung (ITB). Dalam laporannya di terangkan bahwa lebih dari 82% rantai asam lemak dari tigliserida minyak sawit berhasil dikonversikan menjadi biodiesel pada kondisi konsentrasi biokatalis sebesar 4% wt substrat, rasio mol minyak : metil asetat 1 : 12

selama 50 jam reaksi. Immobilisasi lipase dilakukan dengan menggunakan metode adsorpsi dengan bahan *support zeolit*, seta Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol Menggunakan *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi, H. Hermansyah (2008).

Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia kembali melakukan penelitian sintesa biodiesel rute non alkohol dengan menggunakan substrat dari minyak jelantah yang sudah dilakukan *pretreatment* terlebih dahulu. Hal tersebut bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang ada pada minyak jelantah karena merupakan hasil pemakaian berulang-ulang. Dari penelitian ini diperoleh perbandingan antara sintesis biodiesel yang menggunakan substrat minyak kelapa sawit dengan minyak jelantah. Hasilnya, minyak jelantah lebih efisien karena dari segi harga bahan baku lebih murah. Selain itu, penggunaan minyak jelantah sebagai substrat dipastikan mengurangi terjadinya pencemaran lingkungan, karena menjadi salah satu solusi dalam penanganan buangan minyak bekas.

Penelitian sintesis biodiesel rute non alkohol juga dilakukan di *Faculty of Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London, Ontario, Canada*, pada bulan Februari 2011. Menggunakan biokatalis dari *Candida antarctica* lipase (*Novozym 435*) dan metil asetat sebagai substrat pada suhu 40°C dengan rasio mol 12:1, penelitian ini mencoba membuat model kinetik berdasarkan mekanisme Ping Pong Bi Bi. Hasilnya cukup signifikan dengan nilai *error*  $4,5 \times 10^{-5}$ , Ruzic, N.I., *et al.* (2011).

Penelitian model kinetik sintesis biodiesel rute non alkohol terbaru dari publikasi internasional dilakukan Abraham Casas, Maria Jesús Ramos dan Ángel Pérez pada bulan Mei 2011. Para peneliti dari *Department of Chemical Engineering, Institute for Chemical and Environmental Technology, University of Castilla-La Mancha, Ciudad Real, Spanyol*, ini menggunakan kalium metoksida sebagai katalis dengan substrat minyak bunga matahari dan metil asetat. Dari penurunan model kinetik mengikuti mekanisme reaksi orde dua yang mereka buat diperoleh nilai *error*  $3,379 \times 10^{-4}$  terhadap konsentrasi biodiesel, Casas, A. *et al* (2011).

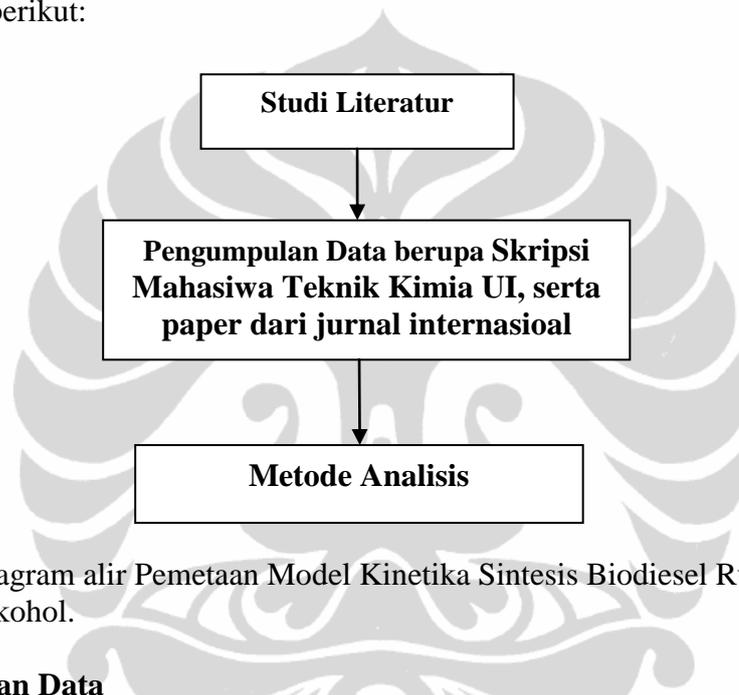
**Tabel 2.1 Summary Biodiesel Rute Non Alkohol**

	<b>Du et al (2004)</b>	<b>Xu et al (2005)</b>	<b>Hermansyah et al (2008)</b>	<b>Hermansyah et al (2009)</b>	<b>Hermansyah et al (2011)</b>	<b>Ruzich et al (2011)</b>	<b>Casas et al (2011)</b>
<b>Reaksi</b>	Interesterifikasi	Interesterifikasi	Interesterifikasi	Interesterifikasi	Interesterifikasi	Interesterifikasi	Interesterifikasi
<b>Biokatalis</b>	Novozym 435	Persamaan kinetika/Kinetic Model	<i>Candida rugosa</i> lipase dan Novozym 435	<i>Candida rugosa</i> lipase	<i>Candida rugosa</i> lipase	Novozym 435	Kalium Metoksida
<b>Substrat</b>	Metil asetat dan Minyak kedelai ( <i>Soy bean oil</i> )	Metil asetat dan minyak/asam lemak	Minyak kelapa sawit dan Metil asetat	Minyak kelapa Sawit dan Metil asetat serta ethil asetat	Minyak jelantah Metil asetat	Metil asetat dan cairan ionik [BMIM] [PF6]	Minyak Bunga Matahari dengan Metil asetat
<b>Konversi</b>	92 %	-	86% (Tersuspensi) 82% (Immobilisasi)	80.4 % (Immobilisasi)	87.09 % (Immobilisasi)	-	-
<b>Rasio mol minyak dan metil asetat</b>	1:12	-	1:12	-	1:12	1:10	1 : 12
<b>Suhu reaksi</b>	47 <sup>o</sup> C	40 <sup>o</sup> C	37 <sup>o</sup> C	-	-	42,5 <sup>o</sup> C	(30,40,50) <sup>o</sup> C
<b>Biokatalis yang digunakan</b>	4% wt	0.5 gram	4 % wt	-	-	5 % wt	3,2 %wt
<b>Waktu reaksi</b>	100 jam	-	50 jam	50 jam	50 jam	50 jam	-
<b>Alat analisa sampel</b>	GC-14B Shimadzu Corp, Kyoto	GC-14B Shimadzu Corp, Kyoto	HPLC Hitachi	HPLC	HPLC	HPLC	HPLC

## BAB III METODOLOGI

### 3.1 Diagram Alir Penelitian

Bab ini berisi tentang diagram alir penelitian dalam pembuatan review model kinetika sintesis biodiesel rute non alkohol yang disertai dengan penjelasan dari tiap langkah pada diagram tersebut. Diagram alir pada penelitian yang akan dilakukan adalah sebagai berikut:



**Gambar 3.1** Diagram alir Pemetaan Model Kinetika Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol.

### 3.2 Pengumpulan Data

Awal dari pembuatan pemetaan model kinetika sintesa biodiesel rute non alkohol dimulai dengan melakukan studi literatur, yakni dengan mengumpulkan hasil riset tentang sintesis biodiesel yang telah dilakukan mahasiswa jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia dalam bentuk skripsi serta jurnal internasional.

### 3.3 Metode Analisis

Data eksperimen yang diambil berdasarkan penelitian yang telah dilakukan di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, yakni berupa skripsi tentang sintesa biodiesel rute non alkohol, serta paper yang dipublikasikan melalui jurnal internasional, direview terkait dengan model kinetika sintesis biodiesel rute non alkohol.

Sementara itu penentuan nilai kesesuaian antara model kinetik dengan data percobaan dari hasil review ini dapat dilakukan dengan 2 cara, yaitu dengan metode *sum square relative error* untuk model kinetik non linier dan menghitung koefisien korelasi (r).

### 3.3.1 Metode Sum Square Relative Error (S)

*Sum square relative error* (jumlah kuadrat error relatif) merupakan suatu metode yang digunakan dalam menganalisis kesalahan relatif yang dihasilkan dari perhitungan terhadap hasil eksperimen. Persamaan untuk perhitungan jumlah kuadrat *error* relatif diberikan oleh persamaan berikut :

$$S = \sum_{t=0}^{t=n} \left( \frac{C_{t,perhitungan} - C_{t,eksperimen}}{(C_{t,perhitungan} + C_{t,eksperimen})/2} \right)^2$$

Dari hasil review model kinetik yang diajukan oleh M Amida (2010), Hermansyah, H. et al (2010), Hermansyah, H. et al (2011) dan Ruzich, N.I. et al (2011) nilai *error* dianalisa menggunakan metode ini. Model kinetik yang memiliki nilai S semakin kecil menunjukkan kesesuaian dengan data percobaan makin besar demikian sebaliknya.

### 3.3.2 Koefisien Korelasi (r)

Adalah ukuran hubungan linier perubah X dan Y. Nilai r berkisar antara (+1) sampai (-1). Jika nilai r mendekati +1 atau r mendekati -1 maka X dan Y memiliki korelasi linier yang tinggi. Jika nilai r = +1 atau r = -1 maka X dan Y memiliki korelasi linier sempurna. Jika nilai r = 0 maka X dan Y tidak memiliki relasi (hubungan) linier (dalam kasus r mendekati 0, dapat dilanjutkan analisis ke regresi eksponensial). Nilai r dihitung menggunakan rumus :

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2][\sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}}$$

Dari hasil review model kinetik yang dilakukan tampak metode ini diajukan oleh Casas, A. et al. (2011) dan Hermansyah, H. et al (2008).

### 3.3.3 Kriteria Pemilihan Model

Kriteria pemilihan model yang paling baik didasarkan kepada :

1. Mampu memberikan konvergenitas yang tinggi antara data percobaan dengan data yang dihasilkan dari model matematis. Hal ini ditandai dengan nilai  $S$  yang kecil untuk menggambarkan nilai *error* pada model kinetik non linier dan nilai  $r$  yang menuju ( $\pm 1$ ) untuk menggambarkan nilai *error* pada model kinetik linier
2. Mampu menunjukkan sensitivitas yang tinggi dalam merespon perubahan parameter kinetik yang diubah.
3. Mampu memberikan konvergenitas yang tinggi dengan berbagai kondisi data, sebaran dan *range* yang akan diuji pada model kinetik

### 3.3.4 Variabel Bebas dan Terikat

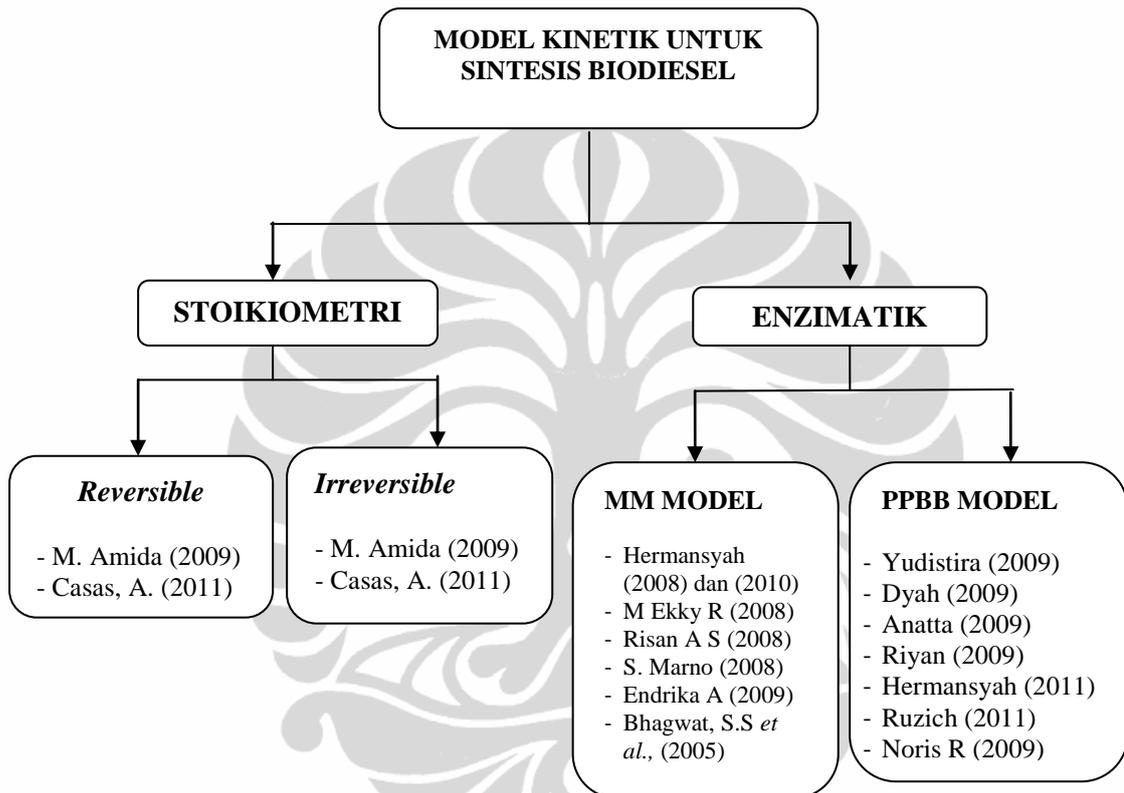
Untuk membandingkan model satu dengan yang lainnya, maka terlebih dahulu ditentukan variabel tetap dan bebas dalam penelitian yang telah dilakukan. Variabel bebas adalah variabel yang diduga akan memberikan pengaruh pada hasil model kinetik. Sedangkan variabel terikat adalah variabel yang terpengaruh dari variabel bebasnya.

Data penelitian Septian Marno (2008) yang kemudian dimodelkan oleh Ananta Wahyu Budiman (2010) menggunakan metode Ping Pong Bi Bi dan juga dimodelkan oleh Endrika Andini T (2010) menggunakan metode Michaelis Menten. Variabel bebas dari model matematika ini adalah CM dan CD. Dimana CD: konsentrasi Digliseridan dan CM: konsentrasi monogliserida sedangkan variabel terikatnya adalah CT dan CB dimana CT: konsentrasi trigliserida dan CB: konsentrasi biodiesel yang dihasilkan.

## BAB IV

### HASIL REVIEW

Skema diagram model kinetik sintesis biodiesel rute non alkohol yang dilakukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :



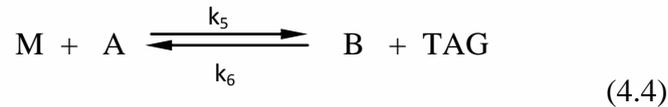
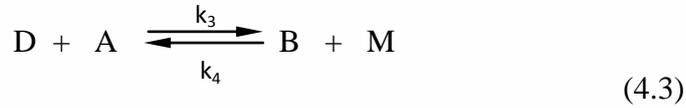
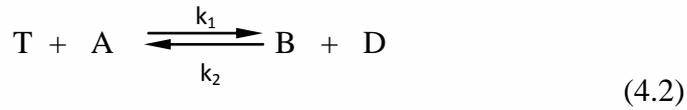
**Gambar 4.1** Skema Model Kinetika Biodiesel Rute Non Alkohol

#### 4.1 Model Kinetik Berbasis Stoikiometri

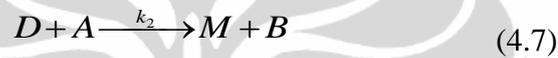
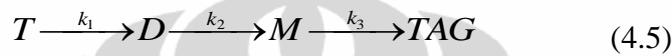
##### 4.1.1 Model Kinetik

**A. Mutia Amida (2010).** Menggunakan mekanisme *reversible* dan *irreversible* untuk membuat model kinetika reaksi pembentukan biodiesel dengan katalis *Candida rugosa* lipase dan *Porcine pancreatic* lipase pada fasa terimmobilisasi dan tersuspensi pada substrat minyak kelapa sawit dan metil asetat. Reaksi bertingkat secara *reversible* dan *irreversible* dapat dilihat pada gambar 4.1 dan 4.2 berikut :

$$T = D = M = TAG \quad (4.1)$$



**Gambar 4.2** Skema reaksi dengan mekanisme reaksi bertingkat secara *reversible*



**Gambar 4.3** Mekanisme reaksi bertingkat *irreversible* dengan tiga tahapan

Notasi T, D, M, TAG, A, dan B secara berturut – turut menunjukkan *trigliserida*, *monoasetil-digliserida*, *diasetil-monogliserida*, *triacetil-gliserol*, *metil asetat* dan *biodiesel*.

Model kinetika berbasis mekanisme bertingkat *reversible* yang diusulkan adalah sebagai berikut :

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T C_A + k_{-1} C_B C_D \quad (4.9)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T C_A - k_{-1} C_B C_D - k_2 C_D C_A + k_{-2} C_B C_M \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_D C_A - k_{-2} C_B C_M - k_3 C_M C_A + k_{-3} C_B C_G \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T C_A - k_{-1} C_B C_D + k_2 C_D C_A - k_{-2} C_B C_M + k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \quad (4.13)$$

Model ini memiliki validitas yang cukup tinggi dalam menggambarkan profil konsentrasi reaktan, produk, dan zat intermediet dalam sintesis biodiesel rute non-alkohol terlihat dari nilai *error* yaitu 0,018267 s/d 5,082526. Sedangkan mekanisme reaksi bertingkat *irreversible* yang diusulkan adalah sebagai berikut :

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T - k_2 C_D \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_D - k_3 C_M \quad (4.16)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T + k_2 C_D + k_3 C_M \quad (4.17)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_M \quad (4.18)$$

Model ini memiliki nilai *error* yang lebih besar yaitu 0,013497 s/d 12,000976. Hal tersebut dikarenakan reaksi bertingkat *reversible* memiliki konstanta laju reaksi yang lebih banyak, sehingga nilai *error* yang dihasilkan cenderung lebih kecil.

**B. Casas, A. et al. (2011).** Mengajukan dua model kinetik untuk menggambarkan interesterifikasi minyak bunga matahari dengan metil asetat menggunakan reaksi *reversible* orde 2 dengan reaksi utama sebagai berikut :



Dimana TG (Trigliserida), MA (Metil Asetat), MADG (Monoacetindiglisierida), DAMG (Diasetinmonoglisierida), TA (Triasetin), FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*).

Model pertama yang diajukan dimana Casas beranggapan jika nilai *plotting*  $1/C_{TG}$  menghasilkan suatu persamaan garis linier maka reaksi interesterifikasi ini

mirip dengan reaksi transesterifikasi minyak bunga matahari. Adapun model kinetik yang diajukan adalah sebagai berikut:

$$\frac{1}{C_{TG}} = k' \cdot t + \frac{1}{C_{TG0}} \quad (4.22)$$

Dimana  $C_{TG}$  : Konsentrasi Trigliserida, (mol/L),  $C_{TG0}$  : Konsentrasi Trigliserida Awal, (mol/L),  $t$  adalah waktu reaksi (menit),  $k'$  adalah konstanta kinetik (mo/L).

Dari hasil *plotting* data percobaan dengan diketahui bahwa memang reaksi ini membentuk persamaan garis yang linier dengan nilai  $r : 0,9708$ . Sedangkan model kinetik kedua yang diajukan adalah sebagai berikut :

$$k'_i = k_{oi} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \cdot C_C \quad (4.23)$$

Dimana  $k_{oi}$  adalah faktor eksponensial bebas (mol/L),  $C_C$  adalah konsentrasi mol katalis (mol/L),  $E_{ai}$  adalah energi aktivasi (mol/J),  $R$  konstanta gas ideal ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  adalah suhu reaksi (K). Model kinetik di atas kemudian diselesaikan menggunakan software COPASI untuk mendapatkan data kinetik.

#### 4.1.2 *Fitting* Kurva

##### A. *Fitting* Kurva Mutiah Amida

Sebelum melakukan *fitting* kurva dengan menggunakan persamaan model kinetika dalam rangka mencari parameter-parameter kinetika yang tidak diketahui dari reaksi sintesis biodiesel, data penelitian yang diperoleh diolah menggunakan program *Fortran*. Data eksperimen yang digunakan Mutiah Amida (2010) antara lain hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Septian Marno (2008), M. Ekky Rizkiyadi (2008), Risan Aji Surendro (2008) dan Xu *et al.*(2004).

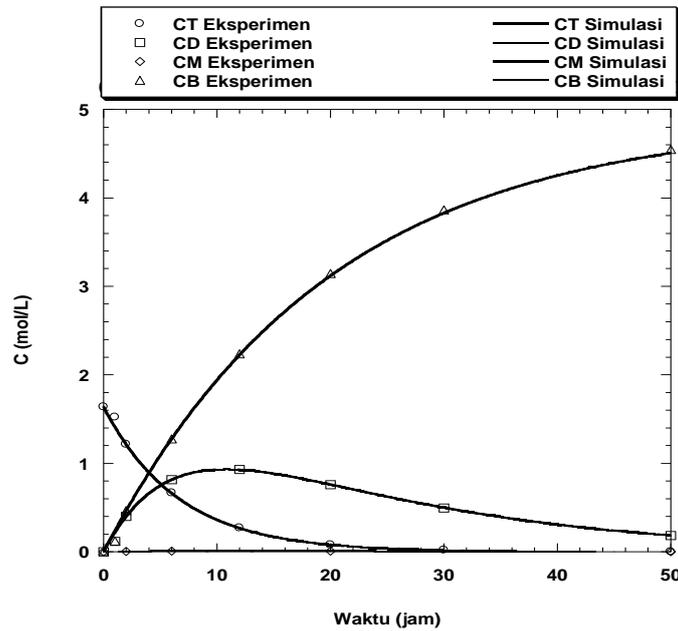
**Tabel 4.1** Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida rugosa* Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Sawit.

t (jam)	C <sub>T</sub> (mol/Lt)	C <sub>D</sub> (mol/Lt)	C <sub>M</sub> (mol/Lt)	C <sub>B</sub> (mol/Lt)
0	1.6400000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
0.5	1.5215000	0.1169500	0.0007900	0.1208100
2	1.2149400	0.4025700	0.0039600	0.4660700
6	0.6667700	0.8163100	0.0086500	1.2784000
12	0.2710900	0.9287000	0.0100100	2.2393200
20	0.0816500	0.7602800	0.0082500	3.1462500
30	0.0182200	0.4974600	0.0054100	3.8650200
50	0.0009100	0.1835700	0.0020000	4.5475600

Eksperimen ini dilakukan antara minyak kelapa sawit dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml) dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah biokatalis berupa enzim lipase bebas dari *Candida rugosa*. Konsentrasi *free* enzim yang digunakan adalah 4% wt dari substrat campuran minyak sawit dan metil asetat (g enzim/g larutan).

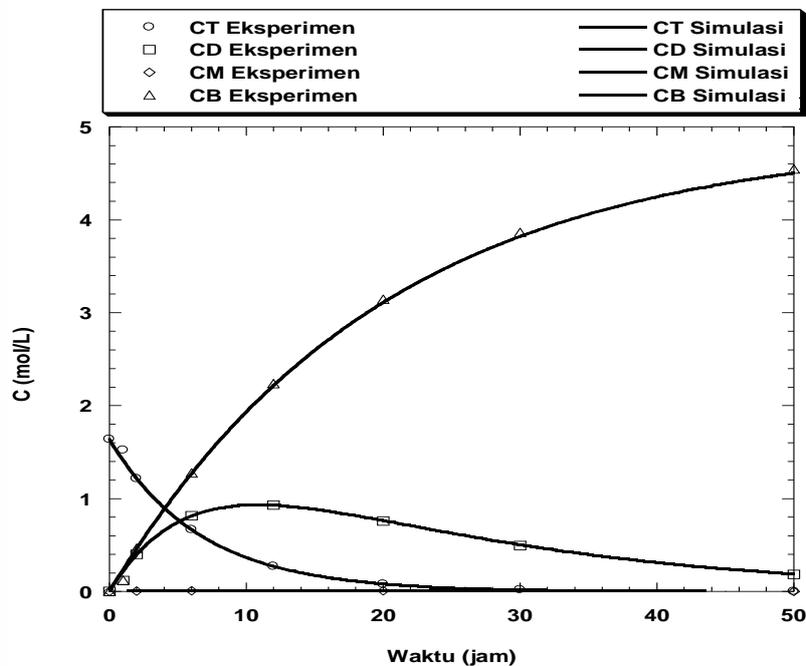
Prosedur *fitting* yang dilakukan Mutiah Amida (2010) untuk pengolahan data penelitian diawali dengan menetapkan nilai konstanta secara sembarang, selanjutnya memasukkan data-data awal berupa waktu reaksi, konsentrasi enzim dan komponen trigliserida awal dalam program *Fortran*, kemudian gunakan persamaan [4.9] - [4.13] untuk reaksi reversibel dan persamaan [4.14] – [4.18] untuk reaksi *irreversible*, lalu dilakukan penghitungan konsentrasi masing-masing komponen (trigliserida, *monoacetil digliserida*, *diacetil monogliserida* dan biodiesel) dari mulai awal reaksi (t=0) hingga akhir reaksi dengan rentang waktu, h = 0,1. Nilai konstanta tersebut akan diolah secara numeris menggunakan metode *Runge-Kutta* pada program *Fortran*.

a. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat *reversible*



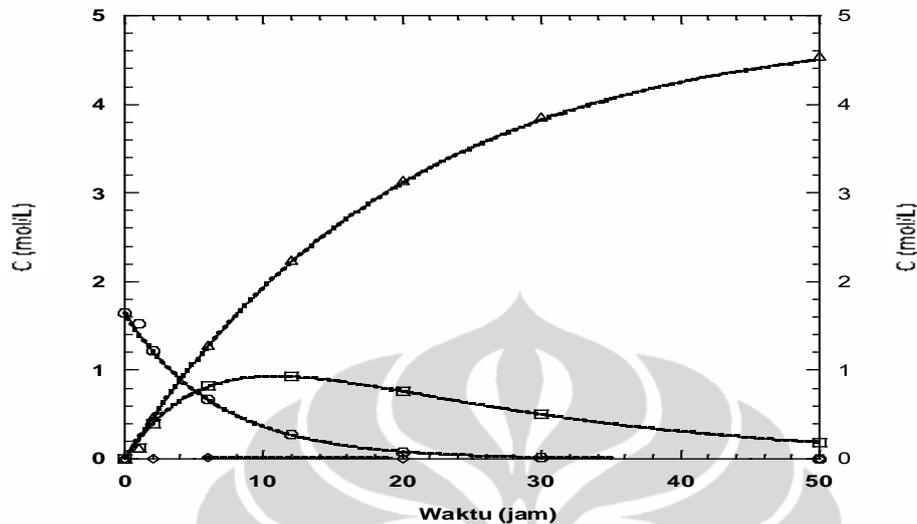
**Gambar 4.4** Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 1 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* dalam bentuk tersuspensi substrat minyak sawit).

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat *irreversible*



**Gambar 4.5** Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 1 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* dalam bentuk tersuspensi substrat minyak sawit).

c. Perbandingan kedua model



**Gambar 4.6** Perbandingan *fitting* kedua model reaksi bertingkat terhadap data 1. Reaksi bertingkat *reversible* (—), reaksi bertingkat *irreversible* (...).

Pada kurva di atas terlihat bahwa peningkatan laju pembentukan produk berlangsung sangat cepat di menit-menit awal reaksi. Hal ini mengindikasikan bahwa di menit-menit awal akan terjadi peningkatan laju produk yang sangat signifikan. Jika dibandingkan dengan penggunaan lipase dalam bentuk tersuspensi sebagai biokatalis, maka untuk konsentrasi biodiesel yang terbentuk menggunakan biokatalis metode immobilisasi mempunyai nilai yang lebih rendah. Hal ini dikarenakan dengan teknik immobilisasi ada enzim yang terbuang atau yang tidak terikat oleh penyangga selama proses immobilisasi terjadi. Selain itu, untuk enzim yang dipadatkan tahanan perpindahan massanya besar, sehingga perpindahan massa cairan ke immobilisasi perlu dipertimbangkan agar metode immobilisasi mampu menggambarkan jalannya reaksi yang terjadi.

#### **Parameter Kinetik untuk Reaksi Bertingkat *Reversible***

Pada pemodelan melalui mekanisme reaksi bertingkat reversibel terdapat 6 parameter yang tidak diketahui pada, yaitu  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_3$  dan  $k_{-3}$ . Parameter  $k_1$ ,  $k_2$  dan  $k_3$  merupakan laju pembentukan komponen *monoacetyl diglicerida*, *diacetyl monoglicerida* dan triasetil gliserol relatif terhadap laju pembentukan biodiesel. Besarnya parameter kinetik tiap data dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

**Tabel 4.2** Parameter Kinetik Hasil Estimasi Untuk Reaksi Bertingkat *Reversible*.

Sumber Data	Parameter Kinetika					
	$k_1$	$k_{-1}$	$k_2$	$k_{-2}$	$k_3$	$k_{-3}$
<b>Data 1</b> [Sephthian Marno (2008)]	0.15108742	0.00001339	0.051506918	1.32165E-10	4.87933159	1.5466E-10
<b>Data 2</b> [Sephthian Marno(2008)]	0.31396711	0.057424627	0.061965063	0.048917193	28.1331787	0.00000394
<b>Data 3</b> [Sephthian Marno(2008)]	0.15683715	1.97E-10	0.016932286	7.87E-11	0.06182466	0.0000511
<b>Data 4</b> [M. Ekky Rizkiyadi (2008)]	0.2699925	3.87E-10	0.035377033	0.001929126	1.79456675	1.15E-10
<b>Data 5</b> [M. Ekky Rizkiyadi (2008)]	0.29647973	0.024373513	0.048452947	0.01582416	1.81103408	9.38E-10
<b>Data 6</b> [Risan A. Surendro(2008)]	0.17390591	0.000818613	0.022640891	0.093182407	7.05773926	0.07525662
<b>Data 7</b> [Risan A. Surendro(2008)]	0.12678903	0.002080606	0.029061785	0.65305537	5.9563036	0.02776181
<b>Data 8</b> [Xu, Y. et al (2004)]	0.16649857	0.0804758	0.665279448	0.086130902	1.21100843	0.07962408

### Parameter Kinetik untuk Reaksi Bertingkat *Irreversible*

Untuk reaksi *irreversible* terdapat 3 parameter yang tidak diketahui yaitu  $k_1$ ,  $k_2$  dan  $k_3$ . Hasil estimasi parameter kinetik dari masing-masing eksperimen diberikan pada tabel berikut.

**Tabel 4.3** Parameter Kinetik Hasil Estimasi Untuk Reaksi Bertingkat *Irreversible*.

Sumber Data	Parameter Kinetika		
	$k_1$	$k_2$	$k_3$
<b>Data 1</b> [Sephthian Marno (2008)]	0.15004757	5.129450E-02	4.87913513
<b>Data 2</b> [Sephthian Marno(2008)]	9.72127E-02	8.448496E-02	28.0452938
<b>Data 3</b> [Sephthian Marno(2008)]	0.1565677	1.70486E-02	6.175207E-02
<b>Data 4</b> [M. Ekky Rizkiyadi (2008)]	0.2702012	3.53943E-02	1.77314186
<b>Data 5</b> [M. Ekky Rizkiyadi (2008)]	0.101222676	6.791811E-02	1.802284955
<b>Data 6</b> [Risan A. Surendro(2008)]	0.118930734	1.282221E-02	0.507613003
<b>Data 7</b> [Risan A. Surendro(2008)]	8.43605E-02	1.455675E-02	1.3011291027
<b>Data 8</b> [Xu, Y. et al (2004)]	8.57606E-02	0.2102884793	8.059970E-02

Setelah didapatkan nilai-nilai dari konstanta laju reaksi, selanjutnya dapat dilakukan pengujian nilai dari masing-masing konstanta tersebut untuk mengetahui seberapa sensitif konstanta laju reaksi. Secara umum konstanta kinetika pada set data 1,3,4,6,7 dan 8 memiliki sensitivitas yang cukup tinggi. Sementara itu sensitivitas pada set data 2 dan 5 cukup rendah akibat nilai *error* yang tinggi. Dari nilai *error* yang dihasilkan, dapat diketahui bahwa model reaksi bertingkat *reversible* memiliki hasil lebih baik dibandingkan dengan model reaksi bertingkat *irreversible*.

## B. Fitting Kurva Casas, A. et al., (2011)

Sebelum melakukan *fitting* kurva, Casas, A. et al. terlebih dahulu mengestimasi parameter kinetik untuk model reaksi seperti pada tabel berikut:

**Tabel 4.4** Estimasi parameter kinetik

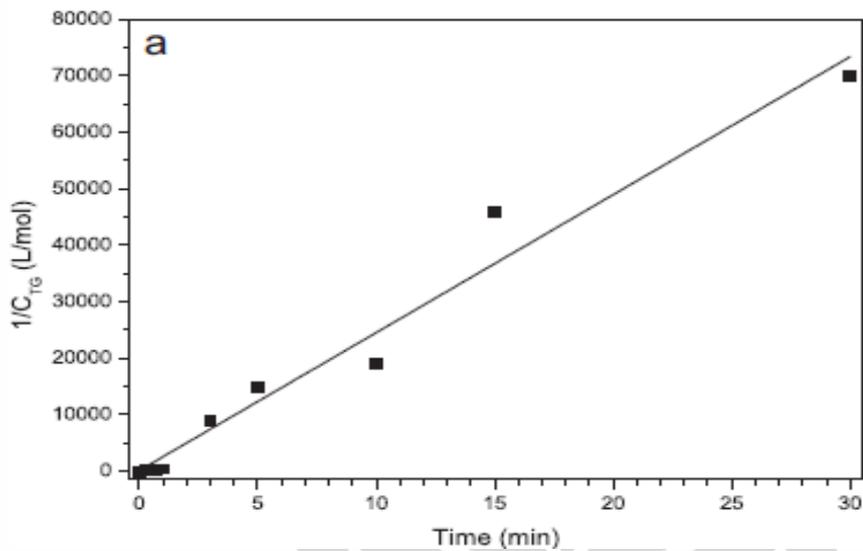
Reaksi	Kondisi Reaksi	Faktor Eksponensial	Energi Aktivasi
TG + MA $\leftrightarrow$ MADG + FAME	F	$7.895 \times 10^{14}$	58,399 (56,922b–59,384c)
	R	$1.597 \times 10^{17}$	68,927
MADG + MA $\leftrightarrow$ DAMG + FAME	F	$3.473 \times 10^{10}$	35,110
	R	$7.136 \times 10^{10}$	31,763
DAMG + MA $\leftrightarrow$ TA + FAME	F	$1.244 \times 10^{19}$	80,021
	R	$6.994 \times 10^{20}$	88,551

Dimana F adalah reaksi maju dan R adalah reaksi balik

**Tabel 4.5** Error konsentrasi teori dan eksperimen

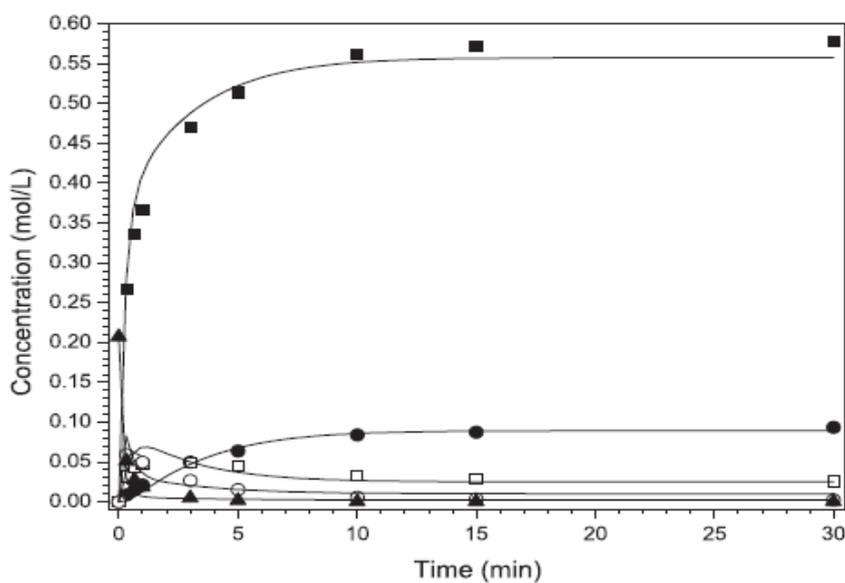
Komponen	Error Teori	Error Eksperimen
[TG]	$-7.341 \times 10^{-5}$	$2.903 \times 10^{-3}$
[MADG]	$3.909 \times 10^{-4}$	$3.114 \times 10^{-3}$
[DAMG]	$2.458 \times 10^{-4}$	$1.801 \times 10^{-3}$
[TA]	$-9.918 \times 10^{-5}$	$2.178 \times 10^{-3}$
[FAME]	$3.379 \times 10^{-4}$	$3.188 \times 10^{-3}$

*Plotting* data percobaan tersebut dapat dilihat pada grafik berikut ini ;



**Gambar 4.7** Grafik Konsentrasi Triglicerida

Dengan terbentuknya persamaan garis lurus dengan nilai  $r$  yang baik maka anggapan Casas, A. et. el., model kinetik orde 2 interesterifikasi mirip dengan transesterifikasi dapat diterima. Hasilnya kemudian diploting pada data percobaan dan menghasilkan grafik seperti berikut.



**Gambar 4.8** Perbandingan konsentrasi hasil model dengan data percobaan, waktu reaksi pada suhu 40 °C dan katalis-dengan rasio 0.1:1. Metil ester (■), triacetin (●), diacetinmonoglycerides (□), monoacetindiglycerides (○) dan triglicerida (▲).

Dari hasil *fitting* di atas diketahui bahwa model ini dapat mewakili proses reaksi biodiesel dengan nilai *error* terhadap masing-masing substrat adalah  $3,379 \times 10^{-4}$  untuk biodiesel,  $9,918 \times 10^{-5}$  untuk Triasetin,  $22,458 \times 10^{-4}$  untuk Diasetinmonoglycerida,  $3,909 \times 10^{-4}$  untuk monoasetindiglycerida serta  $7,341 \times 10^{-5}$  untuk Trigliserida.

#### 4.1.3 Peta Model Berbasis Stoikiometri

Berdasarkan data yang tersedia dalam penelitian ini, peta model kinetik sintesis biodiesel rute non alkohol berbasis stoikiometri dapat dilihat pada gambar 4.2 sebagai berikut:

		Rute Non Alkohol	
		Non Enzim	Enzim
Stoikiometri	Orde 1		
	Orde 2	<i>Reversible</i>	Mutia (2010) Casas, A. et al. (2011)
		<i>Irreversible</i>	Mutia (2010) Casas, A. et al. (2011)
	Orde 4		<b>Diusulkan</b>

Gambar 4.9 Peta Model Kinetik Berbasis Stoikiometri

Model kinetik berbasis stoikiometri *reversible* orde dua yang diusulkan mengacu pada dugaan bahwa reaksi interesterifikasi berjalan satu arah kearah kanan saja, walaupun tiap penulis memiliki cara yang berbeda untuk menggambarkan reaksi yang terjadi M. Amida 2010. menguraikan bahwa reaksi yang terjadi melibatkan adanya substrat, substrat antara dan produk dalam model kinetik yang diajukan. Terlihat pada komponen substart yang diuraikan menjadi  $C_T$  : konsentrasi Trigliserida,  $C_D$  : konsentrasi Digliserida,  $C_M$  : konsentrasi monogliserida  $C_B$  : konsentrasi biodiesel dan  $C_G$  : konsentrasi gliserol.

Besarnya pembentukan ataupun pengurangan tiap substrat memiliki koefisien yang berbeda - beda sehingga besarnya pembentukan maupun penguraian substart dapat tergambar dengan jelas tiap satuan waktunya. Kurva yang dihasilkannya pun akan membentuk kurva nonlinier, Sedangkan Casas, A. et al. (2011) membuat suatu dugaan bahwa reaksi interesterifikasi ini serupa dengan

reaksi transesterifikasi sehingga yang dimodelkan hanya substrat berupa trigliserida saja dengan kata lain model yang diajukan tidak dapat menggambarkan pembentukan substrat antara yang dianggap ada oleh M. Amida (2010). Kurva yang dihasilkannya pun kurva linier.

Sedangkan pada mekanisme reaksi *irreversible*, model kinetik yang diusulkan mengacu pada dugaan bahwa reaksi interesterifikasi berjalan 2 arah kearah kanan dan kiri (bolak – balik) dengan kecepatan reaksi yang digambarkan dengan nilai konstanta kecepatan reaksi ( $k$ ), M. Amida (2010). menguraikan bahwa reaksi yang terjadi melibatkan adanya substrat, substrat antara dan produk dalam model kinetik yang diajukan. Terlihat pada komponen substrat yang diuraikan menjadi  $C_T$  : konsentrasi Trigliserida,  $C_A$  : konsentrasi metil asetat,  $C_D$  : konsentrasi Digliserida,  $C_M$  : konsentrasi monogliserida  $C_B$  : konsentrasi biodiesel dan  $C_G$  : konsentrasi gliserol.

Pembentukan suatu substrat tidak hanya ditentukan dari kecepatan reaksi kearah kanan saja akan tetapi dipengaruhi oleh kecepatan reaksi kearah kiri dan juga diikuti oleh penguraian substrat yang terbentuk menjadi substrat lain yang merupakan produk akhir dari reaksi tersebut. Sebagai contoh: pembentukan biodiesel tidak hanya ditentukan dari penguraian trigliserida saja akan tetapi juga terbentuk dari penguraian digliserida dan mono gliserida serta dikurangi oleh terbentuknya gliserol. M. Amida (2010) mamapu menggambarkan semua substrat yang terlibat pada reaksi ini sehingga kurva nonlinear yang terbentuk memiliki nilai error yang cukup kecil, hal ini menunjukkan bahwa model ini dapat menggambarkan perilaku reaksi interesterifikasi.

Casas, A, et al. (2011) membuat suatu dugaan bahwa reaksi interesterifikasi ini melibatkan substrat TG : Trigliseriga, MA : Metil Asetat, MADG : Monoacetindigliserida, DAMG : Diacetinmonogliserida, TA : Triasetin, FAME : *Fatty Acid Metil Ester*. Serupa dengan M. Amida (2010) bahwa kecepatan pembentukan masing – masing substrat yang terlibat ditentukan dari masing – masing nilai konstanta kecepatan reaksinya. Dengan menggunakan bantuan software COPASI masing – masing konstanta reaksi tersebut diperoleh nilainya. dan sama seperti yang dihasilkan dari model yang diajukan M. Amida (2010), kurva yang dihasilkan adalah kurva non linier dengan nilai *error* yang

kecilsehingga model ini dianggap dapat mewakili reaksi interesterifikasi yang terjadi.

Dari ke empat model kinetik diatas yang diajukan dengan metode stoikiometri orde 2 masih dapat dilakukan pembuatan model kinetik dengan orde di atasnya yaitu dengan orde 3 atau 4 yang mungkin akan dapat meningkatkan ketelitian dan dihasilkalkan model baru yang lebih dapat menggambarkan reaksi interesterifikasi masing – masing substrat.

## 4.2 Model Kinetik Berbasis Satu Substrat - Satu Produk

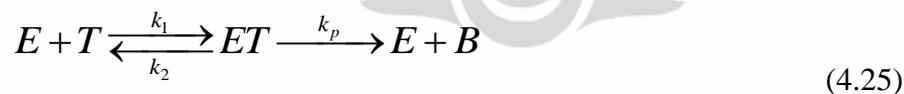
### 4.2.1 Model Kinetika

**A. Hermansyah, H. et al. (2008).** Model kinetik yang diajukan untuk menggambarkan interesterifikasi minyak jelantah dan metil asetat dengan biokatalis Novozym 435. Reaksi enzimatik sintesis biodiesel diasumsikan mengikuti mekanisme Michaelis Menten sebagai berikut:



**Gambar 4.9** Reaksi enzimatik berdasarkan mekanisme Michaelis Menten

Karena substrat yang digunakan adalah trigliserida, maka notasi S diganti oleh notasi T yang artinya trigliserida. Produk yang terbentuk adalah biodiesel, maka notasi P diganti oleh notasi B yang artinya biodiesel. Sehingga reaksinya ditulis ulang sebagai berikut:



**Gambar 4.10.** Reaksi sintesis biodiesel menggunakan mekanisme Michaelis Menten.

Keterangan : E = Enzim; T = Trigliserida; ET = enzim-substrat kompleks, dan B = Biodiesel. Dengan menambahkan asumsi *Pseudo-steady state*, diperoleh persamaan laju produksi biodiesel sebagai berikut:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{V_{max}}{[T] + k_m} \quad (4.26)$$

Dimana  $k_m$  disebut sebagai konstanta Michaelis Menten dan  $V_{max}$  merupakan konstanta laju maksimal. Nilai  $k_m$  dan  $V_{max}$  diestimasi melalui metode linierisasi

$$\frac{1}{\frac{d[B]}{dt}} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{k_m}{V_{max}} \left( \frac{1}{[T]} \right)$$

seperti berikut:

$$\begin{array}{cccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ y & = & a + b & x \end{array} \quad (4.27)$$

Sebagai sumbu y adalah  $y = \frac{1}{\frac{d[B]}{dt}}$ , dan sumbu x adalah  $x = \frac{1}{[T]}$

jika di plot nilainya akan menghasilkan slope  $b = \frac{k_m}{V_{max}}$  dan intersep:  $a = \frac{1}{V_{max}}$

**B. Septian Marno (2008).** Model yang diusulkan menggunakan persamaan reaksi enzimatik Michaelis Menten dengan metode linierisasi untuk memproduksi biodiesel melalui reaksi interesterifikasi. Menggunakan substrat minyak kelapa sawit dan minyak jelantah dengan biokatalis *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi, lipase terimmobilisasi metode adsorpsi, dan *Candida antartica* lipase yang terimmobilisasi pada acrylic resin dalam bentuk sol-gel (Novozym 435), model kinetika disusun berdasarkan reaksi yang sama seperti penelitian yang dilakukan Hermansyah, H. et al. (2008). Dimana laju pembentukan produk adalah :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{V_{max} [T]}{[T] + K_m} \quad (4.28)$$

maka jika ingin mencari nilai  $K_M$  dan  $V_{max}$  dapat dilinierisasikan melalui cara seperti berikut:

$$\frac{1}{\frac{d[B]}{dt}} = \frac{[T] + K_m}{V_{max} [T]} \quad (4.29)$$

Disederhanakan lagi menjadi:

$$\frac{1}{\frac{d[B]}{dt}} = \frac{[T]}{V_{max} [T]} + \frac{k_m}{V_{max} [T]} \quad (4.30)$$

Lalu disusun ulang menjadi,

$$\frac{1}{\frac{d[B]}{dt}} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{k_m}{V_{\max}} \left( \frac{1}{[T]} \right)$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

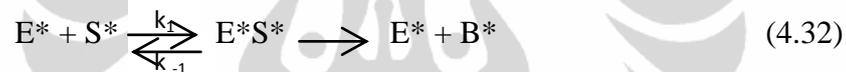
$$y = a + b x$$
(4.31)

sebagai sumbu y adalah  $y = \frac{1}{\frac{d[B]}{dt}}$ , dan sebagai sumbu x adalah  $x = \frac{1}{[T]}$

sehingga jika di plot nilainya akan menghasilkan slope  $b = \frac{k_m}{V_{\max}}$  dan intersep:

$$a = \frac{1}{V_{\max}}$$

**C. Endrika Andini T (2009).** Model yang diusulkan berbasis Michaelis Menten dengan pertimbangan faktor adsorpsi mengingat adanya perbedaan konsentrasi mula– mula maupun konsentrasi pada bulk, baik terhadap enzim, substrat, maupun produk. Reaksi enzimatik yang diturunkan sebagai berikut :



**Gambar 4.11** Reaksi Enzimatik Berbasis Michaelis – Menten Adsorpsi

Di sini biokatalis (E) bereaksi dengan substrat (S) trigliserida membentuk kompleks substrat-biokatalis (ES), selanjutnya dilepaskan produk biodiesel (B). Dimana,  $k_1$ : konstanta laju reaksi pembentukan enzim-substrat kompleks,  $k_{-1}$ : konstanta laju reaksi penguraian substrat yang tak berubah dalam enzim, dan  $k_2$ : konstanta laju reaksi pembentukan produk yang terpisah dari enzim, dan \* : komponen yang teradsorpsi pada permukaan. Persamaan laju transfer massa pada adsorpsi isothermis digambarkan sebagai:

$$q_i = K_i C_i \quad (4.33)$$

Jika laju reaksi pembentukan produk adalah  $v_B = \frac{dq_B}{dt}$ , maka laju reaksi untuk masing-masing komponennya adalah sebagai berikut:

$$v_E = \frac{dq_E}{dt} = -k_1 q_E q_S + k_{-1} q_{ES} + k_2 q_{ES} \quad (4.34)$$

$$v_S = \frac{dq_S}{dt} = -k_1 q_E q_S + k_{-1} q_{ES} \quad (4.35)$$

$$v_{ES} = \frac{dq_{ES}}{dt} = k_1 q_E q_S - k_{-1} q_{ES} - k_2 q_{ES} \quad (4.36)$$

$$v_B = \frac{dq_B}{dt} = k_2 q_{ES} \quad (4.37)$$

Karena substrat yang digunakan ialah trigliserida  $C_T$ , dimana  $C_T = 3 C_S$ , maka laju penguraian konsentrasi substrat terhadap waktu, menjadi:

$$\frac{dC_S}{dt} = - \frac{V_{Max} K_S C_S}{(1 + K_M K_S C_S)(1 + K_S)} \quad (4.38)$$

dan laju pembentukan konsentrasi biodiesel terhadap waktu menjadi:

$$\frac{dC_B}{dt} = 3 \frac{V_{Max} K_S C_S}{(1 + K_M K_S C_S)(1 + K_B)} \quad (4.39)$$

**D. M. Ekky Rizkiyadi. (2009).** Menggunakan substrat minyak jelantah dan metil asetat dengan biokatalis *Candida rugosa* lipase dalam memproduksi biodiesel melalui reaksi interesterifikasi. Model kinetika yang disusun berdasarkan reaksi Michaelis Menten, sama seperti penelitian yang dilakukan Hermansyah, H. et al (2008) dan Septian Marno (2008). Dengan menambahkan asumsi *Pseudo-steady state*, M. Ekky Rizkiyadi. (2009) menuliskan persamaan laju produksi biodiesel sebagai berikut:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{V_{max} [T]}{[T] + k_m} \quad [4.40]$$

dimana  $k_m$  disebut sebagai konstanta Michaelis Menten dan  $V_{max}$  merupakan konstanta laju maksimal. Nilai  $k_m$  dan  $V_{max}$  diestimasi melalui metode linierisasi seperti berikut:

$$\frac{1}{\frac{d[B]}{dt}} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{k_m}{V_{max}} \left( \frac{1}{[T]} \right) \quad [4.41]$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$y = a + b x$$

sebagai sumbu y adalah  $y = \frac{1}{\frac{d[B]}{dt}}$ , dan sebagai sumbu x adalah  $x = \frac{1}{[T]}$

sehingga jika di plot nilainya akan menghasilkan slope  $b = \frac{k_m}{V_{max}}$  dan intersep:

$$a = \frac{1}{V_{max}}$$

**E. Hermansyah, H. et al (2010)**, mengajukan 2 model kinetik Michaelis Menten Non inhibisi dan Michaelis Menten dengan Adsorpsi untuk reaksi transesterifikasi biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak sawit, minyak kedelai dan metil asetat dengan katalis *Candida antarctica* lipase dan *Porcine pancreatic* lipase dalam kondisi terimmobilisasi. Sama seperti mekanisme reaksi pada penelitian yang dilakukan Hermansyah, H. et al (2008) dan juga Endrika Andini T (2009), model kinetik non inhibisi disusun sebagai berikut :

$$V_S = \frac{V_{MAX} C_S}{1 + K_M C_S} \quad (4.42)$$

$$V_B = \frac{3 V_{MAX} C_S}{1 + K_M C_S} \quad (4.43)$$

Dengan  $C_S$  : Konsentrasi Substrat

Sedangkan model kinetik untuk Michaelis Menten dengan Adsorpsi, adalah :

$$V_S = \frac{V_{MAX} K_S C_S}{(1 + K_M K_S C_S)(1 + K_S)} \quad (4.44)$$

$$V_B = 3 \frac{V_{MAX} K_S C_S}{(1 + K_M K_S C_S)(1 + K_B)} \quad (4.45)$$

$V_{max}$  dan  $K_m$  adalah parameter yang harus dipecahkan pada model kinetik Michaelis Menten non inhibisi dan  $V_{max}$ ,  $K_m$ ,  $K_s$ ,  $K_B$  Michaelis Menten dengan Adsorpsi. Metode Rungge kutta akan digunakan untuk menyelesaikan persamaan di atas, yang kemudian hasilnya dihitung nilai sum *error*-nya

**F. Bhagwat, S.S. et al, (2005)**. Mengajukan model kinetik pada reaksi transesterifikasi penggantian alkohol dengan etil asetat menggunakan reaksi enzimatik berdasarkan mekanisme Michaelis Menten seperti pada penelitian lain dengan inhibisi terhadap substrat. Biokatalis yang digunakan adalah *Porcine*

*pancreatic* lipase (PPL) dan *Candida cylindracea* lipase (YL). Model kinetik yang diajukan adalah sebagai berikut :

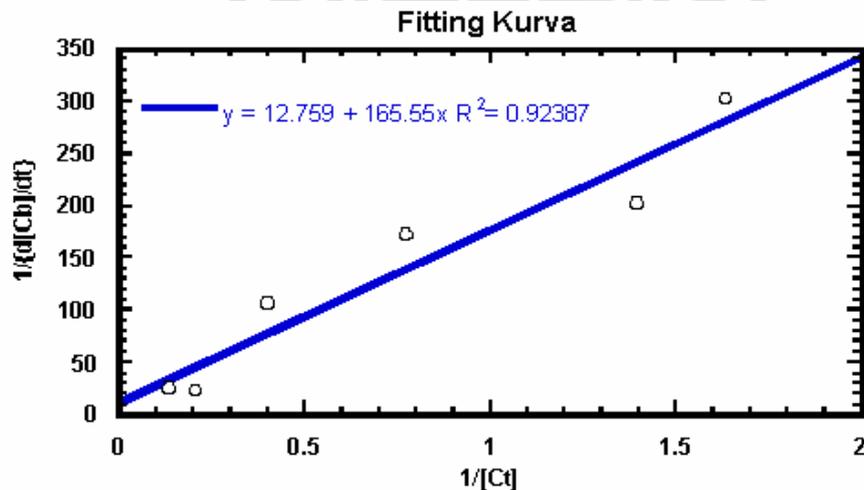
$$V_m t = (S_0 - S) + \frac{S_0^2 - S^2}{2K_i} + K_m \ln \frac{S_0}{S} \quad (4.46)$$

$$V_m t = (S_0 - S) \left(1 - \frac{K_m}{K_i}\right) + K_m \ln \frac{S_0}{S} \left(1 + \frac{S_0}{K_i}\right) \quad (4.47)$$

#### 4.2.2 Fitting Kurva

##### A. Fitting Kurva Hermansyah, H. et al (2008)

Fitting kurva dilakukan guna mengestimasi nilai parameter – parameter yang tak diketahui pada persamaan model. Pada mekanisme reaksi michaelis-menten, parameter tersebut adalah konsentrasi awal trigliserida (mol/l), konsentrasi biodiesel yang terbentuk (mol/l), dan waktu reaksi dengan data yang diperoleh lewat pemodelan diberikan pada gambar – gambar di bawah yang secara berurutan menunjukkan hasil pemodelan pada data hasil reaksi sintesis sintesis biodiesel menggunakan Novozym 435. Data yang diperoleh melalui *fitting* kurva adalah sebagai berikut:



**Gambar 4.12** Hasil *Fitting* Model Reaksi terhadap Hasil Reaksi Sintesis Biodiesel menggunakan Novozym 435 (Substat = Minyak Jelantah; T = 50 Jam; T = 370C; Rasio Mol Reaktan = 1:12).

Dari hasil *fitting* kurva sederhana yang dilakukan terlihat bahwa grafik yang diperoleh secara keseluruhan menunjukkan kurva yang bergerak linier naik. Hasil

ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya penambahan jumlah substrat (trigliserida) yang digunakan maka laju pembentukan produk yang terbentuk akan semakin besar. Hasil lain yang dapat dilihat dari grafik tersebut adalah persamaan garis yang didapat menunjukkan intersep dengan nilai yang berbeda-beda. Dari hasil *fitting* kurva didapatkan nilai estimasi  $V_{max}$  dan  $K_m$  sebagai berikut:

**Tabel 4.6** Nilai  $V_{max}$  dan  $K_m$  untuk Grafik Hasil *Fitting* Metode Linierisasi

Keterangan	Gambar xx
Persamaan Garis	$Y = 165.55x + 12.759$
a (intersep)	12.759
b (slope)	165.55
$V_{Max}$	0.078
$KM$	12.97

Dari tabel di atas terlihat reaksi sintesis biodiesel menggunakan biokatalis Novozym 435 diperoleh nilai  $V_{max} = 0.078$  dan nilai  $K_m$  sebesar 12.975.

### B. *Fitting* Kurva Endrika Andini T (2009)

Prosedur *fitting* diawali dengan terlebih dahulu menetapkan nilai konstanta-konstanta, serta memasukkan data - data awal, seperti waktu reaksi, konsentrasi enzim dan komponen trigliserida mula-mula. Kemudian secara simultan dengan menggunakan persamaan (3.9a) dan (3.10a) untuk mekanisme reaksi berbasis Michaelis – Menten, serta persamaan (3.14b) dan (3.15b) untuk mekanisme reaksi berbasis Michaelis – Menten dengan adsorpsi, dilakukan penghitungan konsentrasi masing-masing komponen (trigliserida dan biodiesel) dari mulai awal reaksi ( $t=0$ ) hingga akhir reaksi dengan rentang waktu,  $h = 0.1$ , yang secara numeris akan diolah menggunakan Metode Runge-Kutta. Estimasi konstanta-konstanta dalam pemodelan dilakukan secara *trial and error* menggunakan metode Simplex hingga diperoleh hasil *fitting* terbaik dari nilai konstanta-konstanta tersebut.

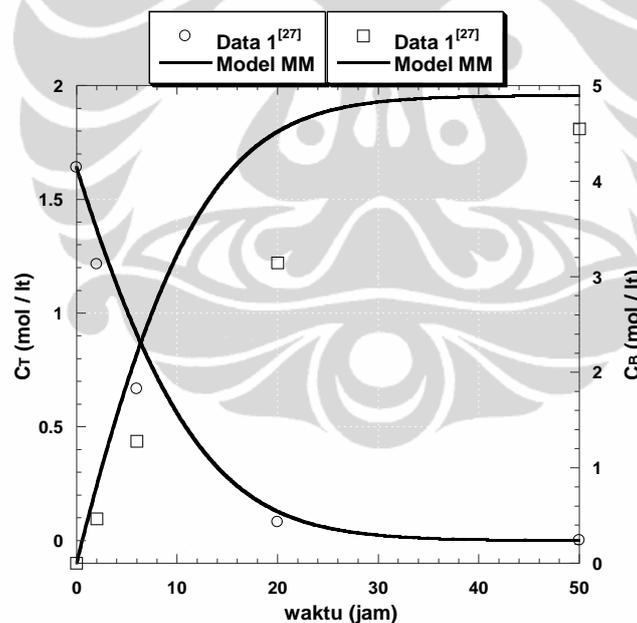
Data eksperimen untuk melakukan *fitting* diperoleh dari hasil eksperimen S. Marno (2008). Eksperimen dilakukan dengan menggunakan biokatalis *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi pada sintesis biodiesel rute non alkohol. Substrat yang digunakan berupa minyak sawit dan metil asetat, dengan rasio mol reaktan = 1 : 12, pada suhu reaksi  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  dalam waktu  $t = 50$  jam. Konsentrasi

enzim yang digunakan sebesar 4% wt dari substrat campuran minyak sawit dan metil asetat (gr enzim/gr larutan).

**Tabel 4.7** Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida rugosa* Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Sawit

t (jam)	C <sub>T</sub> (mol/Lt)	C <sub>B</sub> (mol/Lt)
0	1.640000	0.000000
0.5	1.521499	0.120810
2	1.214942	0.466072
6	0.666774	1.278399
12	0.271090	2.239321
20	0.081651	3.146246
30	0.018219	3.865019
50	0.000907	4.547560

Dengan melakukan *fitting* terhadap data diatas dengan menggunakan model kinetika Michaelis – Menten, maka dihasilkan:



**Gambar 4.13** Hasil *Fitting* Model Kinetika Michaelis – Menten terhadap Data di atas.

Hasil estimasi parameter yang diperoleh melalui *fitting* di atas adalah sebagai berikut.

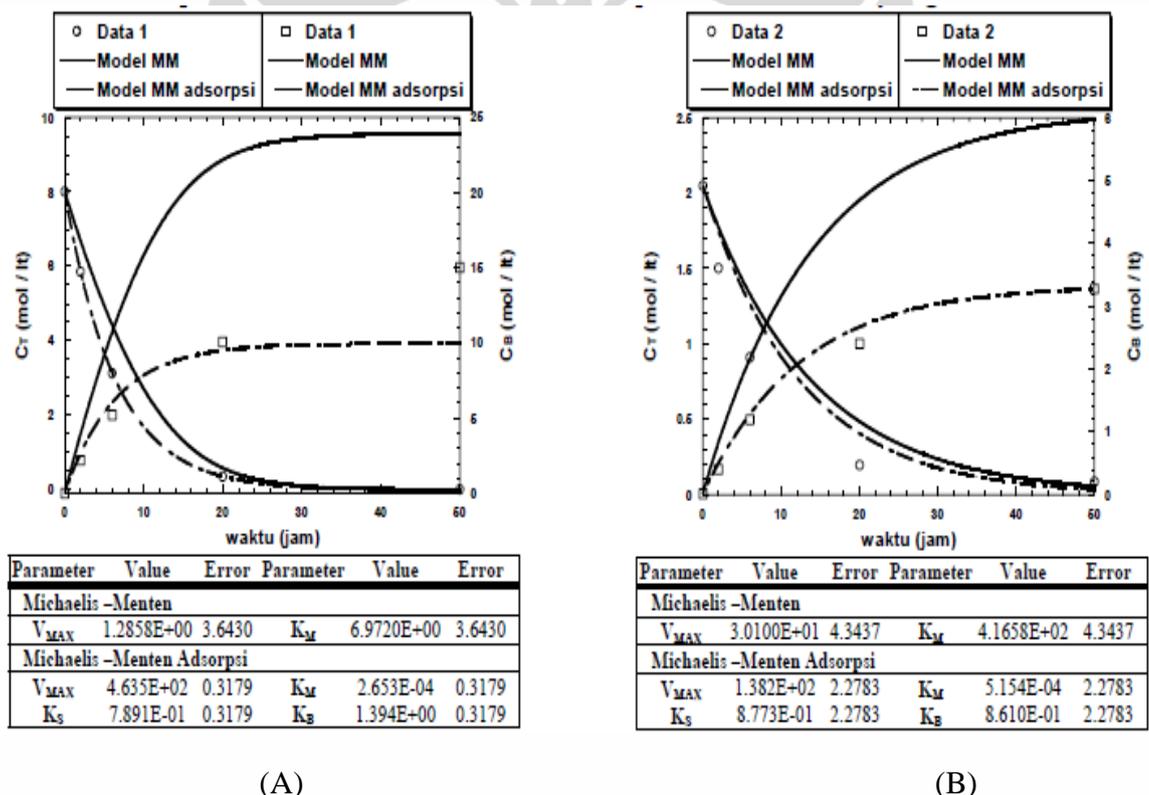
**Tabel 4.8** Parameter Hasil Estimasi Menggunakan Model Kinetika Michaelis – Menten terhadap Data di atas

Parameter	Nilai	Error	Parameter	Nilai	Error
V <sub>MAX</sub>	2.8052E-01	1.8850	K <sub>M</sub>	1.6052E+00	1.8850

Melalui prosedur *fitting* kurva diperoleh parameter – parameter yang tidak diketahui dalam pemodelan kinetika Michaelis – Menten adsorpsi, yaitu  $K_M$ ,  $K_S$ ,  $K_B$ , dan  $V_{max}$ , dimana  $K_S$  dan  $K_B$  masing – masing mewakili konstanta adsorpsi dari substrat dan produk biodiesel. Secara umum, berdasarkan hasil analisis sensitivitas dari keseluruhan konstanta yang diperoleh berdasarkan model kinetika Michaelis – Menten adsorpsi, menunjukkan *reliability* dari konstanta hasil pemodelan.

### C. Fitting Model Hermansyah, H. et al. (2010)

Fitting kurva dilakukan untuk memperkirakan nilai parameter yang tidak diketahui dari persamaan model sebagai berikut :



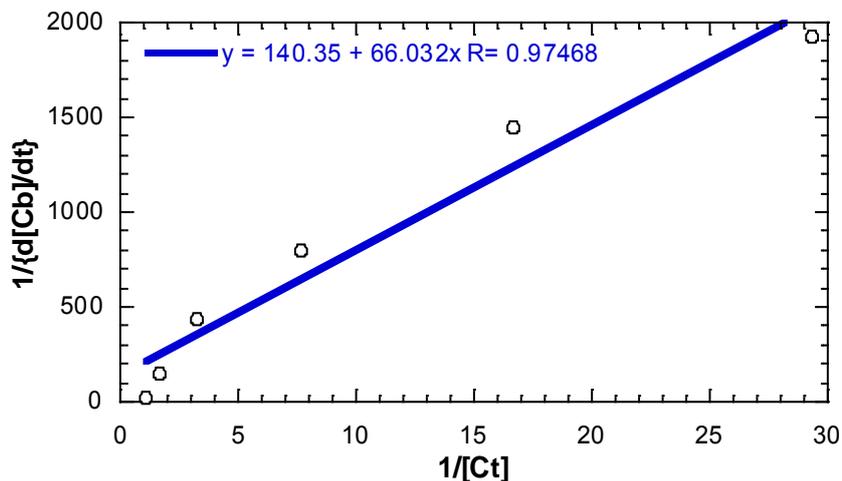
**Gambar 4.14** Kurva perbandingan nilai *error* dan data *fitting* model kinetik Michaelis Menten non inhibishi dengan Michaelis Menten adsorpsi

Hasil *fitting* terhadap data percobaan menunjukkan nilai *error* pada model kinetik michaelis menten dengan adsorpsi lebih kecil yaitu 0,3179 untuk grafik (A) daripada model kinetik non inhibisi 3,643 untuk grafik (A) demikian juga pada

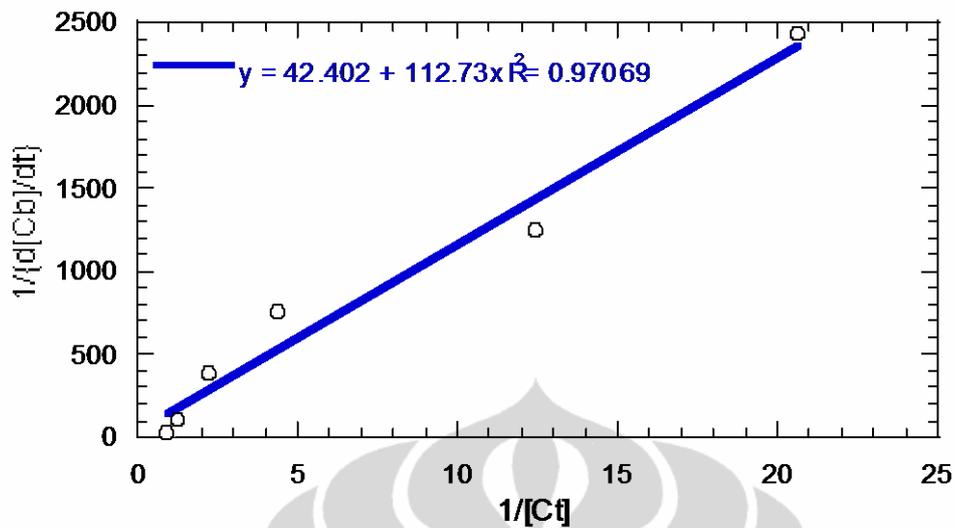
grafik (B). Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak faktor kontrol yang harus dipecahkan akan membuat model kinetik itu semakin teliti dan menghasilkan *fitting* yang lebih akurat.

#### D. Fitting M. Ekky Rizkiyadi. (2009).

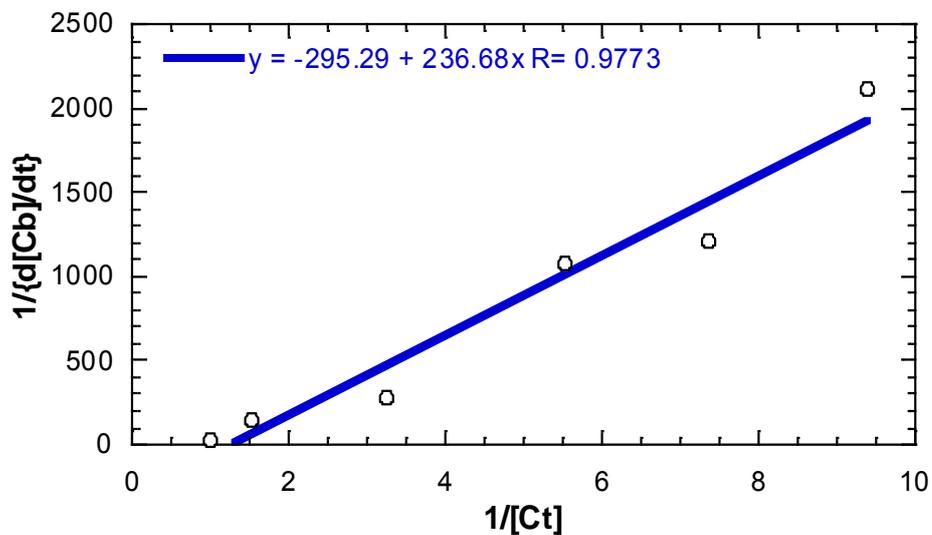
Hasil plot antara data hasil eksperimen dengan data yang diperoleh lewat pemodelan diberikan pada gambar – gambar di bawah yang secara berurutan menunjukkan hasil pemodelan pada data hasil reaksi sintesis biodiesel menggunakan biokatalis *Candida rugosa powder* dalam bentuk tersuspensi, hasil reaksi sintesis biodiesel menggunakan lipase terimmobilisasi metode adsorpsi. Fitting kurva yang dilakukan M. Ekky Rizkiyadi (2009) adalah sebagai berikut:



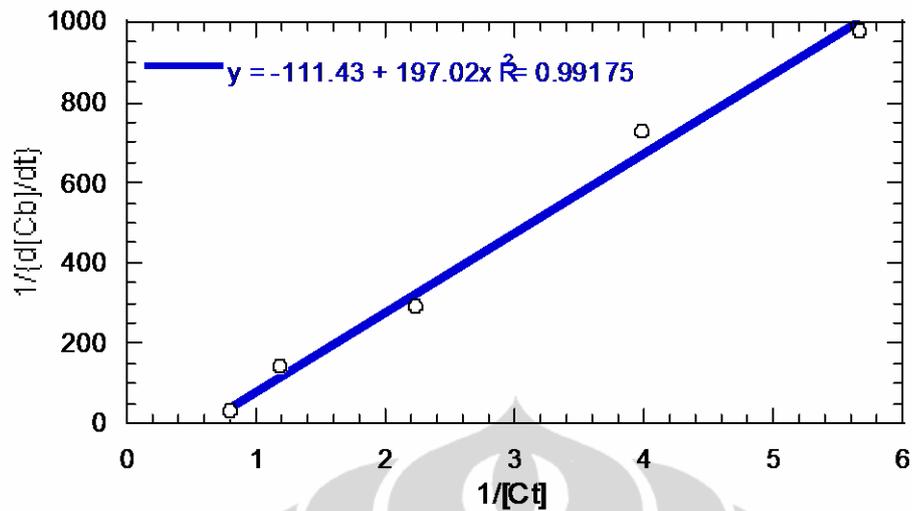
**Gambar 4.15** Hasil Pemodelan untuk metode linierisasi Michaelis-Menten menggunakan biokatalis dalam bentuk tersuspensi (Kondisi operasi : substrat = minyak sawit, rasio mol reaktan = 1:12, t = 50 jam; T= 37<sup>0</sup>C)



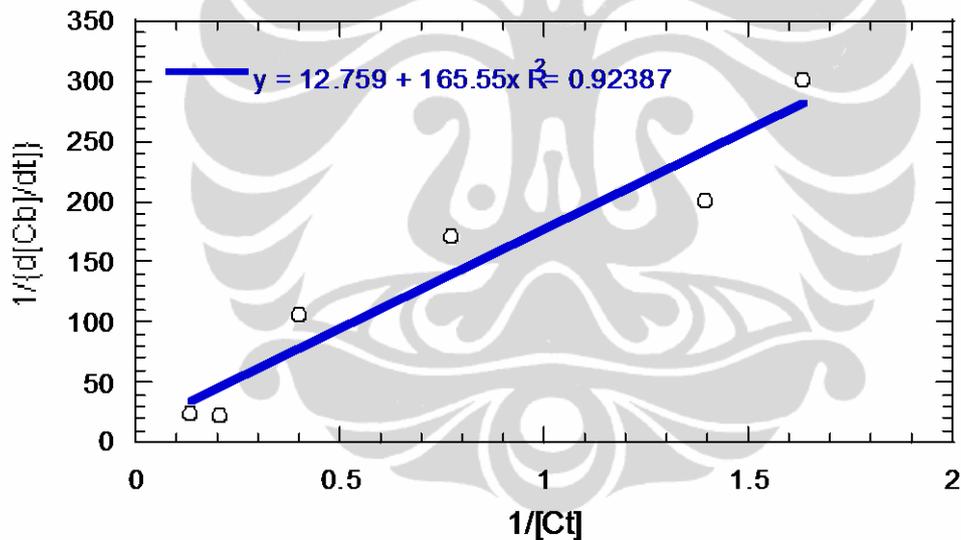
**Gambar 4.16** Hasil pemodelan untuk metode linierisasi Michaelis-Menten menggunakan biokatalis dalam bentuk tersuspensi (Kondisi operasi : substrat = minyak sawit, rasio mol reaktan = 1:12,  $t = 50$  jam;  $T = 37^{\circ}\text{C}$ )



**Gambar 4.17** Hasil pemodelan metode linierisasi terhadap hasil sintesis biodiesel menggunakan lipase terimmobilisasi metode adsorpsi (Kondisi operasi : substrat = minyak jelantah, rasio mol reaktan = 1:12,  $t = 50$  jam;  $T = 37^{\circ}\text{C}$ )



**Gambar 4.18** Hasil pemodelan metode linierisasi terhadap hasil sintesis biodiesel menggunakan lipase terimmobilisasi metode adsorpsi (Kondisi operasi : substrat = minyak sawit, rasio mol reaktan = 1:12, t = 50 jam; T= 37<sup>0</sup>C)



**Gambar 4. 19** Hasil pemodelan metode linierisasi terhadap hasil reaksi sintesis biodiesel menggunakan *Candida antarctica* lipase. (Kondisi operasi : substrat = minyak jelantah, rasio mol reaktan = 1:12, t = 50 jam; T= 37<sup>0</sup>C)

Dari hasil *fitting* kurva sederhana yang dilakukan terhadap data percobaan sintesis biodiesel terlihat bahwa grafik yang diperoleh secara keseluruhan menunjukkan kurva yang bergerak linier naik. Hasil ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya penambahan jumlah substrat (trigliserida) yang digunakan selama reaksi maka laju pembentukan produk (biodiesel) yang terbentuk akan semakin besar. Hasil lain yang dapat dilihat dari grafik tersebut adalah persamaan garis yang didapat menunjukkan intersep dengan nilai yang berbeda-beda.

Dari hasil *fitting* kurva yang dilakukan didapat nilai intersep yang positif. Pengaruh adanya hasil intersep yang positif menghasilkan nilai  $V_{max}$  yang bernilai positif. Berdasarkan persamaan dibawah ini nilai  $V_{max}$  yang diperoleh akan menghasilkan nilai  $K_m$ . Berikut adalah hasilnya:

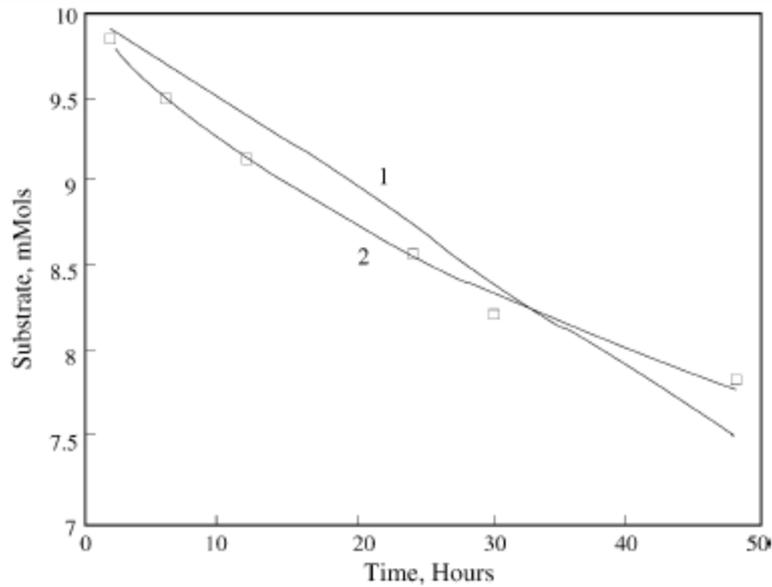
**Tabel 4. 9** Nilai  $V_{max}$  dan  $K_m$  untuk masing-masing grafik hasil fitting metode linierisasi

Substrat	Biokatalis	Metode	Persamaan garis	a (intersep)	b (slope)	$V_{Max}$	$K_M$
Minyak Sawit	<i>Candida rugosa</i> lipase	Suspensi	$y = 112.73x + 42.402$	42.402	112.73	0.023584	2.658601
	<i>Candida rugosa</i> lipase	Imobilisasi	$y = 197.02x - 111.43$	-111.43	197.02	-0.00897	-1.7681
Minyak Jelantah	<i>Candida rugosa</i> lipase	Suspensi	$y = 140.35 + 66.032x$	140.35	66.032	0.00712	0.47015
	<i>Candida rugosa</i> lipase	Imobilisasi	$y = -295.29 + 236.68x$	-295.29	236.68	-0.00338	-0.79998
	<i>Candida antarctica</i> lipase	Imobilisasi	$y = 165.55x + 12.759$	12.759	165.55	0.078376	12.97515

Dari hasil pemodelan reaksi enzimatik menggunakan mekanisme reaksi Michaelis-Menten didapat nilai  $V_{max}$  dari reaksi sintesis biodiesel menggunakan *Candida rugosa powder* dalam sistem tersuspensi mempunyai nilai  $V_{max}$  yang lebih besar dari pada lipase terimmobilisasi metode adsorpsi, dengan nilai  $V_{max} = 0.00712$ . Hasil ini dapat memberikan petunjuk bahwa kemampuan aktivitas dari *Candida rugosa* dalam sistem tersuspensi lebih baik daripada biokatalis lipase metode adsorpsi.

#### E. Bhagwat, S.S. et al, (2005).

Berdasarkan ada penurunan reaksi yang telah dibuat, kemudian nilai  $V_m$  dan  $K_m$  didapatkan dengan melakukan plotting data dengan data model sampai didapatkan nilai  $R^2$  minimum.



**Gambar 4.20** Grafik Penurunan Konsentrasi Substrat. Data Percobaan (ditandai dengan titik segi 4) data model ditandai dengan garis lurus. 1.Tanpa inhibisi substrat, 2.Dengan inhibisi substrat.

Dari grafik diatas diketahui bahwa pada reaksi ini terjadi inhibisi terhadap substrat ditandai dengan tingkat korelasi grafik ( $R^2$ ) pada grafik no 2 yaitu model kinetik dengan mempertimbangkan inhibisi terhadap substrat memiliki nilai  $R^2$  0,99 sedangkan untuk nilai  $R^2$  untuk grafik no 1 adalah 0,62.

#### 4.2.3 Peta Model Kinetika Berbasis Satu Substrat-Satu Produk

		Rute Non Alkohol	
		Non Enzim	Enzim
MM	Non Inhibisi		Ekky (2008) Hermansyah (2008), (2010) Risan (2008) S. Marno (2008). Endrika (2009)
	Inhibisi	Produk	Bhagwat, S.S <i>et al</i> (2005)
		Substrat	
	Adsorpsi		Endrika (2009) Hermansyah (2010)

**Gambar 4.21** Peta Model Kinetika Berbasis Satu Substrat -Satu Produk

Model kinetik yang diusulkan menggunakan metode Michaelis Menten mengacu pada dugaan bahwa reaksi interesterifikasi berjalan dengan adanya

substrat membentuk enzim – substrat kompleks kemudian setelah terbentuk produk kompleks ini akan terurai kembali menjadi produk dan enzim dan terus berjalan sampai substrat yang ada habis. Hermansyah, H. *et al* (2008) dan Bhagwat, S S. *et al* (2005) mengajukan model kinetik dengan menunjukkan pembentukan biodiesel saja dan penguraian trigliserida saja yang menjadi fokus analisisnya sehingga dihasilkan kurva dengan bentuk linier. Pada model kinetiknya Hermansyah, H. *et al* (2008) tidak mempertimbangkan adanya inhibisi maupun adsorpsi sehingga model kinetik yang menggambarkan pembentukan biodiesel hanya ditentukan oleh  $V_{max}$  dan  $K_m$  saja, sedangkan Bhagwat, S. S. *et al* (2005) mempertimbangkan adanya inhibisi terhadap produk penguraian substrat selain dipengaruhi oleh  $V_{max}$  dan  $K_m$  juga dipengaruhi oleh jumlah substrat yang diuraikan membentuk biodiesel sebagai pembatas. Dari *fitting* kurva yang diperoleh kedua peneliti ini dapat memperoleh nilai koefisien regresi yang baik.

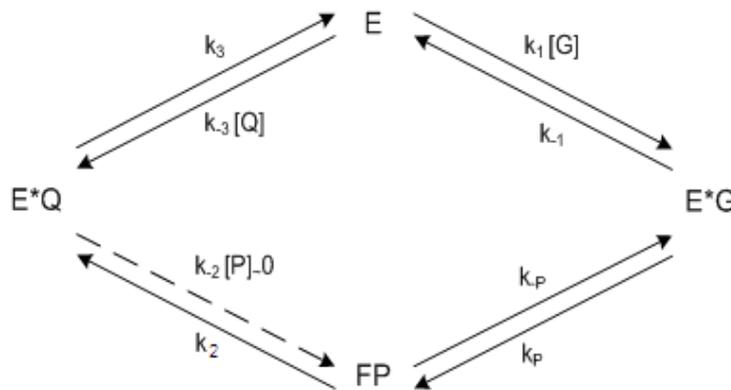
Hermansyah, H. *et al* (2010) mengajukan model kinetik nonlinear dengan tidak mempertimbangkan inhibisi dan mempertimbangkan adanya adsorpsi. Walaupun model yang dibuat menghasilkan kurva nonlinier akan tetapi untuk model pertama model Michaelis-Menten tanpa mempertimbangkan adanya inhibisi faktor yang mempengaruhi nilai model hanya  $K_m$  dan  $V_{max}$  saja sedangkan untuk model dengan mempertimbangkan adsorpsi selain  $K_m$  dan  $V_{max}$  juga dipengaruhi oleh nilai  $K_s$  dan  $K_b$  yang merupakan konstanta Michaelis-Menten untuk penguraian substrat dan pembentukan biodiesel. Hasil *fitting* kurva model Michaelis-Menten dengan mempertimbangkan adsorpsi memiliki nilai *error* lebih kecil dari model tanpa mempertimbangkan adanya adsorpsi. Hal ini berarti pada reaksi interesterifikasi terjadi reaksi tidak hanya lapisan antar muka substrat – enzim akan tetapi juga terjadi dibagian dalam enzim khususnya pada enzim yang terimmobilisasi.

Dengan model yang ada saat ini untuk model yang dibuat menggunakan metode Michaelis-Menten masih memungkinkan untuk pembuatan model dengan mempertimbangkan inhibisi terhadap substrat baik dengan menghasilkan kurva linier dan nonlinear dan juga kombinasi parameter lain antara inhibisi dengan adsorpsi.

### 4.3 Model Kinetik Berbasis Dua Substrat - Dua Produk

#### 4.3.1 Model Kinetik

A. Arya Yudistira (2009). Model yang diajukan adalah hasil penelitian terhadap sintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui rute non-alkohol menggunakan biokatalis *Candida rugosa* lipase terimmobilisasi pada *reaktor paked bed*. Mekanisme reaksi yang diusulkan sebagai berikut :



Gambar 4.22 Skema reaksi model yang diusulkan

Mengembangkan model kinetika *uniresponse* yang telah diturunkan sehingga diperoleh persamaan sebagai berikut :

$$\theta_1 = \frac{v_{\max} K_{i,Q}}{K_{m,G} (K_{i,Q} + [G]_0)} \quad (4.48)$$

$$\theta_2 = \frac{(K_{i,Q} - K_{m,G})}{K_{m,G} (K_{i,Q} + [G]_0)} \quad (4.49)$$

Metode estimasi parameter kinetika (konstanta reaksi) ditentukan dengan menggunakan metode Regresi Linier. Modifikasi persamaan yang telah diturunkan sehingga menjadi bentuk linier seperti persamaan berikut :

$$-\frac{1}{\frac{d[G]}{dt}} = \frac{1}{\theta_1} \cdot \frac{1}{[G]} + \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad (4.50)$$

$$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \\ y = & a & x & + & b & & \end{array}$$

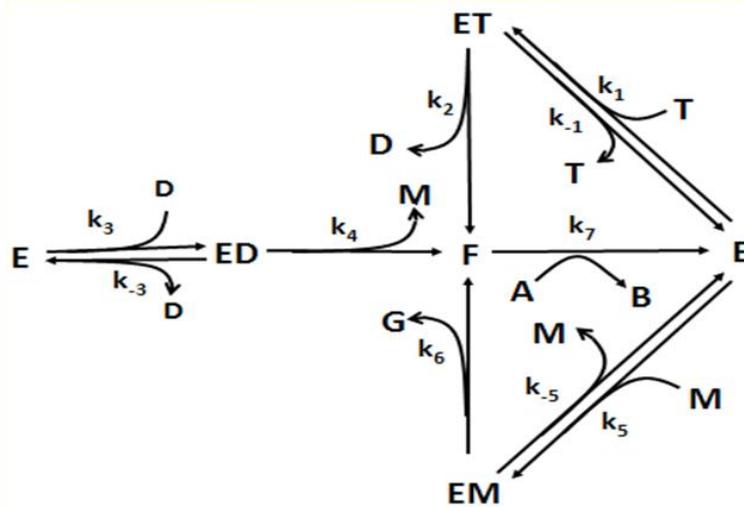
Kemudian dari hasil nilai parameter yang diperoleh dibuat plot antara waktu tinggal terhadap ikatan gliserida [G] dengan menggunakan metode Runge-Kutta-Fehlberg. Hasil perhitungan menggunakan model kemudian dibandingkan terhadap eksperimen yang dilakukan dan dihitung besar kesalahannya dengan menggunakan metode *sum square error*. Hasil validasi model menghasilkan konstanta  $\theta_1$  dan  $\theta_2$  untuk masing-masing jenis substrat seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Nilai ini diperoleh dengan kesalahan sebesar  $1,1764 \cdot 10^{-4}$  dan  $1,1452 \cdot 10^{-4}$  masing-masing untuk substrat minyak goreng baru dan minyak goreng bekas yang dihitung menggunakan metode *sum square error* antara perhitungan menggunakan model dengan data yang diperoleh secara eksperimen.

**B. Anatta Wahyu Budiman (2009).** Penelitian dilakukan dengan penyusunan satu model matematis menyeluruh berbasis Ping-Pong Bi Bi dengan kombinasi mekanisme adsorpsi dari sintesis biodiesel menggunakan *Candida rugosa* lipase sebagai biokatalis. Validitas model diuji dengan melakukan *fitting* terhadap data eksperimen interesterifikasi metil asetat dengan trigliserida menggunakan *Candida rugosa* lipase sebagai biokatalis.

Proses keseluruhan dari sintesis biodiesel terjadi melalui tiga tahapan reaksi elementer berurutan. Masing-masing reaksi merupakan reaksi *irreversible*.



Dengan T menunjukkan trigliserida, D menunjukkan Monoasetil-digliserida, M menunjukkan Diacetil-monoliserida, B menunjukkan Biodiesel dan G menunjukkan triacetyl-glycerol; Skema konsep reaksi secara menyeluruh yang diajukan adalah :



**Gambar 4.23** Skema konseptual menyeluruh mekanisme Ping-Pong Bi Bi

Berdasarkan skema konseptuan di atas, Anatta Wahyu Budiman (2009) mengusulkan mode kinetik sebagai berikut :

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{-K_1 K_T C_T C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_T)} \quad (4.54)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T - K_2 K_D C_D) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_D)} \quad (4.55)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(K_2 K_D C_D - K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_M)} \quad (4.56)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T + K_2 K_D C_D + K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_B)} \quad (4.57)$$

Dari penurunan model ini didapatkan sepuluh parameter kinetika yang akan dicari, yaitu tujuh parameter kinetik K1 – K6, parameter inhibisi KI dan empat parameter parameter adsorpsi KT, KD, KM, dan KB.

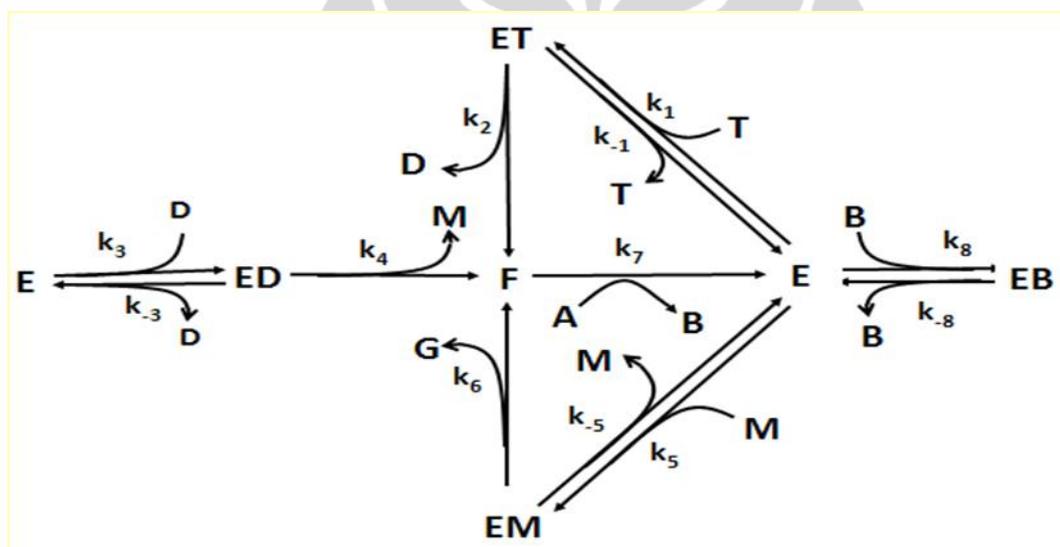
**C. Ryan Indra Mukti (2009).** Menggunakan biokatalis *Porcine pancreatic* lipase tersuspensi dan terimmobilisasi dari reaksi interesterifikasi trigliserida berbasis mekanisme Ping-Pong Bi Bi dengan inhibisi produk menggunakan substrat minyak jelantah dan metil asetat. Mekanisme reaksi yang diajukan sama dengan penelitian yang dilakukan sebelumnya, hanya saja Ryan Indra Mukti

(2009) mengembangkan model ini dengan asumsi bahwa pada sintesis biodiesel rute non-alkohol terdapat adanya inhibisi kompetitif enzim oleh produk yang terbentuk, yaitu biodiesel. Akibat adanya inhibisi ini, maka mekanisme reaksi sintesis biodiesel ditambah dengan reaksi kompetitif berikut.



**Gambar 4.24.** Inhibisi kompetitif enzim oleh produk

Dengan demikian, skema konseptual dari keseluruhan reaksi yang diusulkan adalah:



**Gambar 4.25.** Skema konseptual keseluruhan mekanisme Ping Pong Bi Bi dengan inhibisi produk

Menggunakan biokatalis tersuspensi dan terimobilisasi. Model kinetiknya disusun sebagai berikut :

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{-K_1 C_T C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \tag{4.59}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{(K_1 C_T - K_2 C_D) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \tag{4.60}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(K_2 C_D - K_3 C_M) C_{E, tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \quad (4.61)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{(K_1 C_T + K_2 C_D + K_3 C_M) C_{E, tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \quad (4.62)$$

Dari penurunan model Ping Pong Bi Bi dengan inhibisi produk, didapatkan tujuh konstanta model kinetika yaitu  $K_1 - K_6$  dan  $K_I$  yang merupakan representasi dari konstanta laju reaksi elementer.

**D. Hermansyah, H. et al (2011)** mengajukan model kinetik untuk menggambarkan interesterifikasi minyak jelantah dengan metil asetat dan biokatalis lipase pada *Packed Bed* Reaktor menggunakan model kinetik Ping Pong Bi Bi. Adapun dengan model kinetik yang diajukan mengikuti model yang diajukan oleh malcata :

$$r_{int,A} = \theta_{A1} [G] \quad \text{A} \quad (4.63)$$

$$r_{int,B} = \frac{\theta_{B1} [G]}{1 + \theta_{B2} [G]} \quad \text{B} \quad (4.64)$$

$$r_{int,C} = \frac{\theta_{C1} [G]}{1 + \theta_{C2} [G] + \theta_{C3} [G]^2} \quad \text{C} \quad (4.65)$$

Dimana model (A) dan (B) adalah model reaksi Ping Pong Bi Bi yang memiliki reaksi pembatas pada asilasi dan deasilasi, sedangkan model (C) adalah persamaan asli yang tidak disederhanakan. Ketiga model yang disampaikan ini dipecahkan menggunakan Metode Rungge Kutta Felburg. Hasil perhitungan dari model diatas kemudian digunakan untuk menghitung konsentrasi biodiesel dengan rumus :

$$[G]_o = 3[TG] + 2[DG] + [MG] + [F] \quad \text{dan} \quad [B] = [G]_o - [G] \quad (4.66)$$

**E. Ruzich, N.I. et al (2011)** mengajukan model kinetic untuk menggambarkan interesterifikasi Substrat Triolein, metil asetat dan ionicliquid dengan katalis Novozym 435 menggunakan model kinetik Ping Pong Bi Bi dengan substrat sebagai pembatas. Adapun dengan model kinetik yang diajukan mengikuti model yang diajukan adalah :

$$V_1 = \frac{V_{max} [A](\rho_{mtx} - M_A [A] - M_{IL}([Total]) - 1.1 [A]))/M_{TG}}{K_{mTG}[A]\left(1 + \left(\frac{[A]}{K_1}\right)\right) + (K_{mA} + [A](\rho_{mtx} - M_A [A])/M_{TG})} \quad (4.67)$$

Dengan nilai  $\rho_{mix}$  1.033 g/L,  $[Total] = 5,84$  mol/L,  $M_A = 74$  g/mol,  $M_{TG} = 882$  g/mol dan  $M_{IL} = 284,18$  g/mol. Nilai  $v_i$  ditentukan dengan plotting konsentrasi Metil oleat(Biodiesel) yang dihasilkan vs waktu.

### 4.3.2 Fitting Kurva

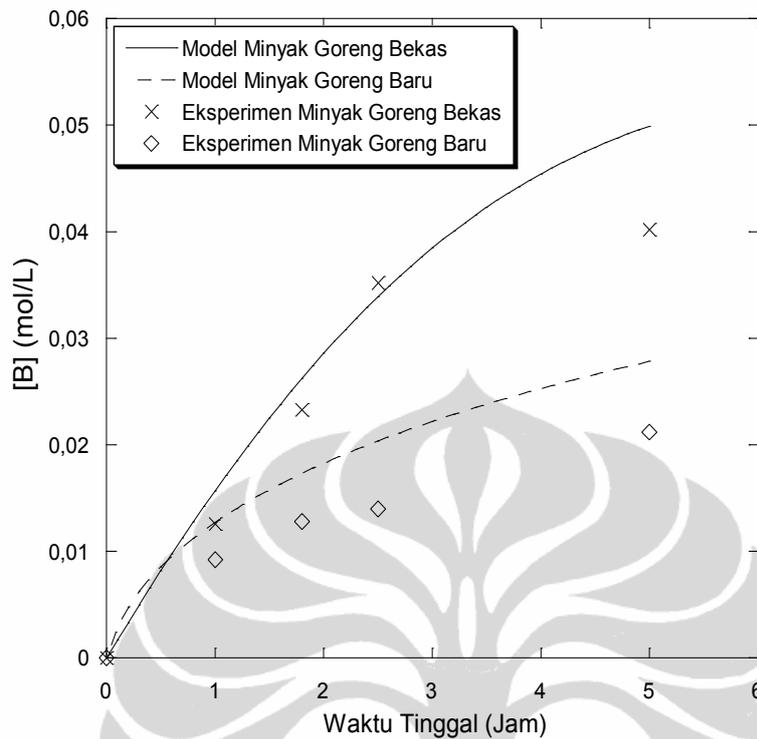
#### A. Fitting Kurva Arya Yudistira (2009)

Jika ditinjau dari persamaan masing-masing parameter kinetika, di mana pada parameter  $\theta_1$  terdapat variabel  $v_{max}$  sebagai numerator, maka dapat diketahui dari nilai  $\theta_1$  yang lebih kecil daripada nilai  $\theta_2$ . Nilai  $v_{max}$  inilah yang nantinya akan mempengaruhi produk yang terbentuk untuk setiap waktu tinggal.

**Tabel 4.10** Nilai estimasi konstanta kinetika dari model yang diusulkan (dalam L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

Parameter	Nilai	
	Baru	Bekas
$\theta_1$	0,0439	0,6485
$\theta_2$	-16,8303	20,3453

Pada gambar di bawah terlihat bahwa baik perhitungan model maupun data eksperimen menunjukkan peningkatan konsentrasi biodiesel seiring bertambahnya waktu tinggal. Hal ini disebabkan semakin lama waktu tinggal substrat dalam reaktor, semakin lama juga kontak antara substrat dan enzim sehingga konversi biodiesel yang dicapai meningkat.



**Gambar 4.26** Hasil pencocokan kurva antara perhitungan model dan data eksperimen.

Gambar di atas memperlihatkan hasil pencocokan kurva antara perhitungan model dan hasil eksperimen. Perhitungan model menggunakan metode Runge-Kutta-Fehlberg dengan *increment* waktu perhitungan sebesar 0,1 jam untuk rentang waktu 0 hingga 5 jam. Konsentrasi awal ikatan gliserida yang dapat bereaksi ditetapkan berdasarkan neraca massa *fatty acid residue*.

**Tabel 4.11** Hasil analisis sensitivitas parameter kinetika untuk model minyak goreng baru.

Konstanta	Nilai	Error	% deviasi
$\theta_1$	0,0220	$1,8412 \cdot 10^{-6}$	98,43
	0,0439	$1,1764 \cdot 10^{-4}$	0
	0,0659	$3,5787 \cdot 10^{-4}$	204,20
$\theta_2$	-8,4152	$8,8663 \cdot 10^{-5}$	24,64
	-16,8303	$1,1764 \cdot 10^{-4}$	0
	-25,2455	$3,2114 \cdot 10^{-3}$	2629,72

Pada Tabel di atas terlihat bahwa nilai deviasi terkecil terdapat pada parameter  $\theta_2$  yang mengalami penyimpangan sebesar 24,64% jika nilainya diturunkan menjadi 50%.

**Tabel 4.12** Hasil analisis sensitivitas parameter kinetika untuk model minyak goreng bekas.

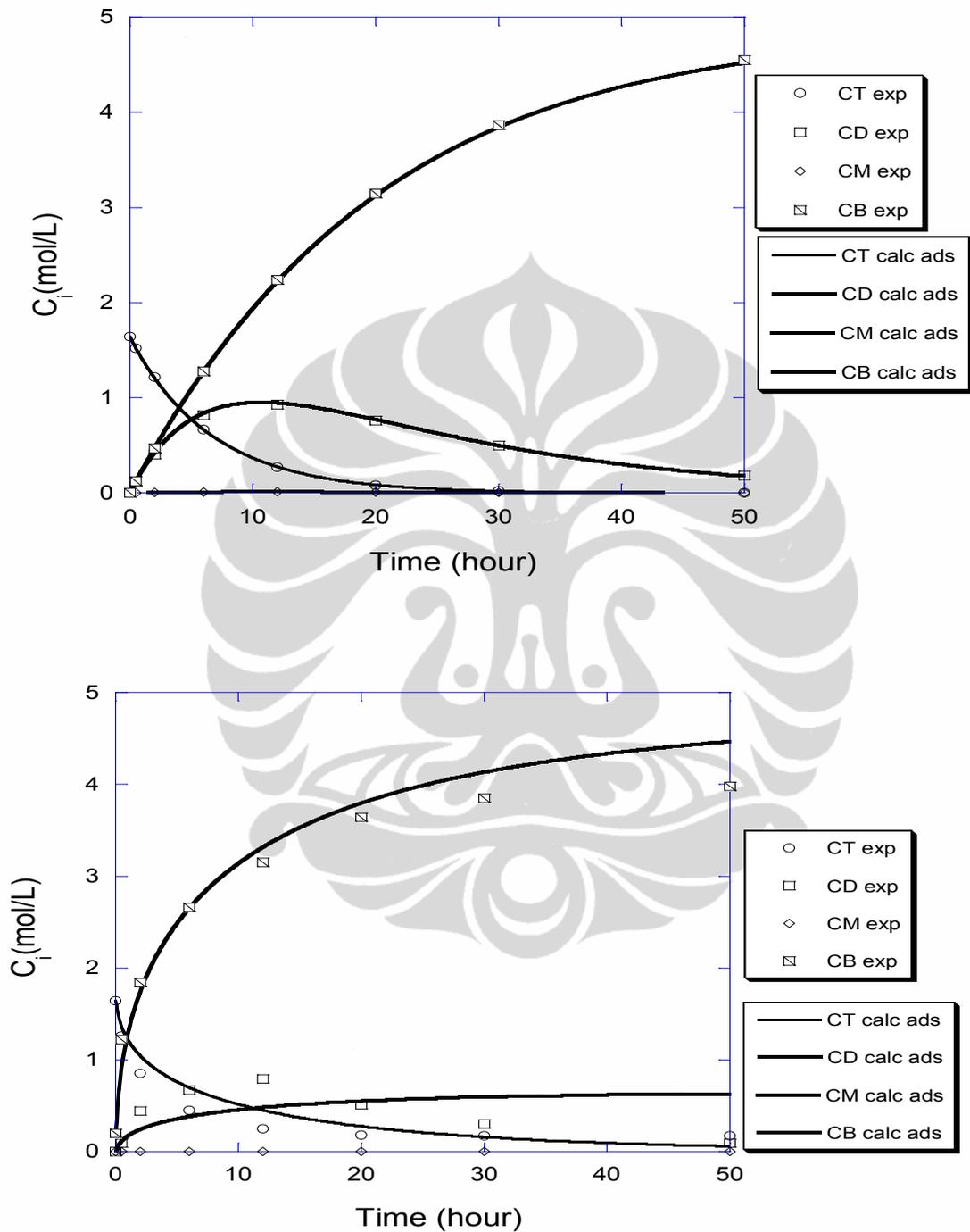
Konstanta	Nilai	Error	% deviasi
$\theta_1$	0,3242	$3,9691 \cdot 10^{-4}$	246,75
	0,6485	$1,1452 \cdot 10^{-4}$	0
	0,9727	$5,4021 \cdot 10^{-4}$	371,94
$\theta_2$	10,1727	$2,9233 \cdot 10^{-4}$	155,40
	20,3453	$1,1452 \cdot 10^{-4}$	0
	30,5180	$8,3134 \cdot 10^{-5}$	27,39

Sedangkan untuk model minyak goreng bekas deviasi terkecil yang didapatkan yaitu 27,39% di mana nilai tersebut lebih besar daripada deviasi pada substrat minyak goreng baru yang menandakan bahwa parameter lebih sensitif walaupun hanya selisih sekitar 3%.

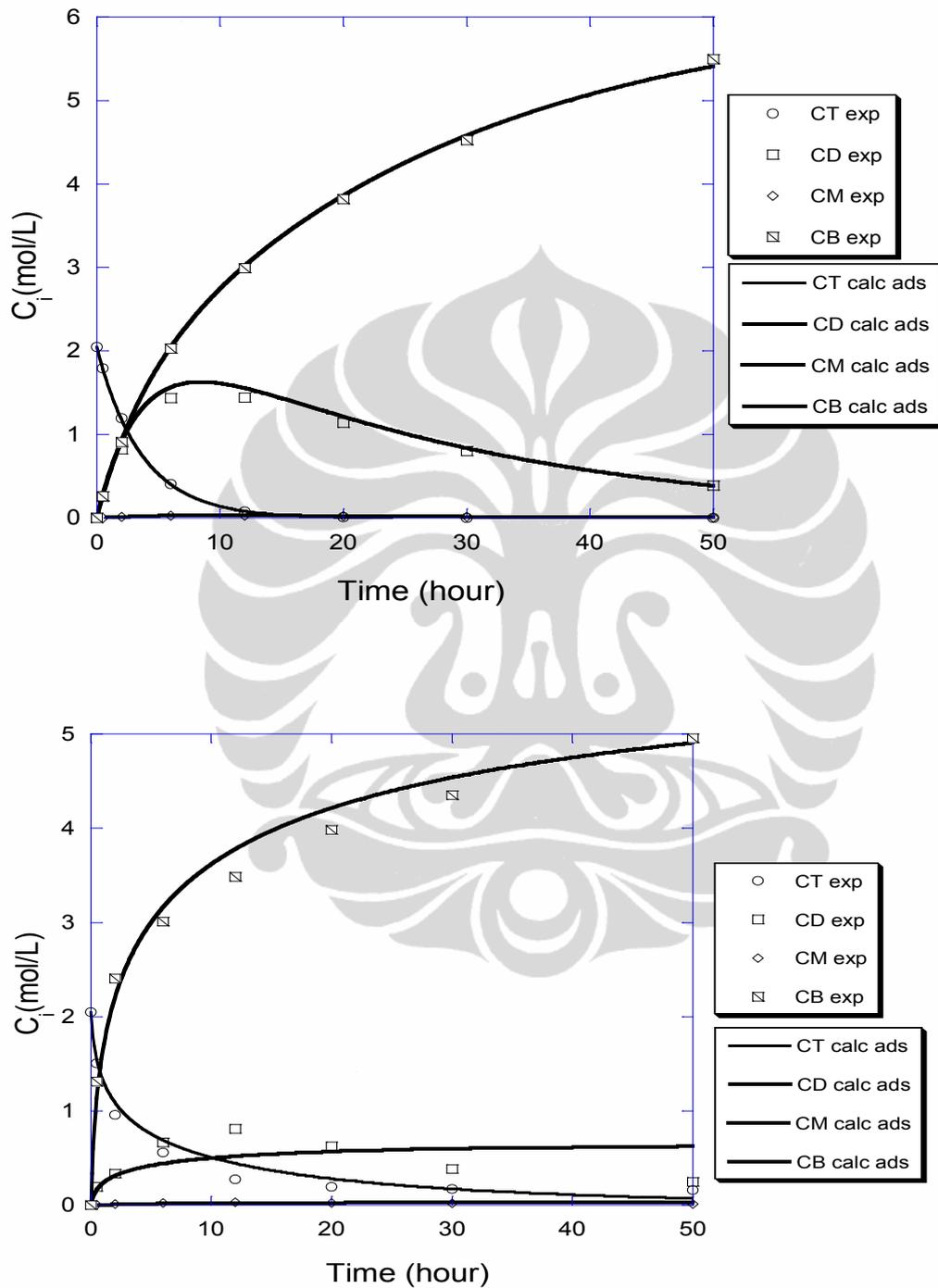
### **B. Hasil *Fitting* Anatta Wahyu Budiman (2009)**

Langkah pertama adalah mengasumsikan nilai konstanta, kemudian menyelesaikan persamaan diferensial (persamaan 3.27 – 3.30) secara numerik dengan metode Runge – Kutta. Kenaikan waktu diatur 0.1 jam. Nilai *fitting* konstanta yang paling bagus ditentukan dengan metode Simplex dengan meminimalisasi jumlah kuadrat error dari error relatif antara nilai yang dihitung dengan nilai pada data percobaan untuk trigliserida, digliserida, monogliserida, dan biodiesel.

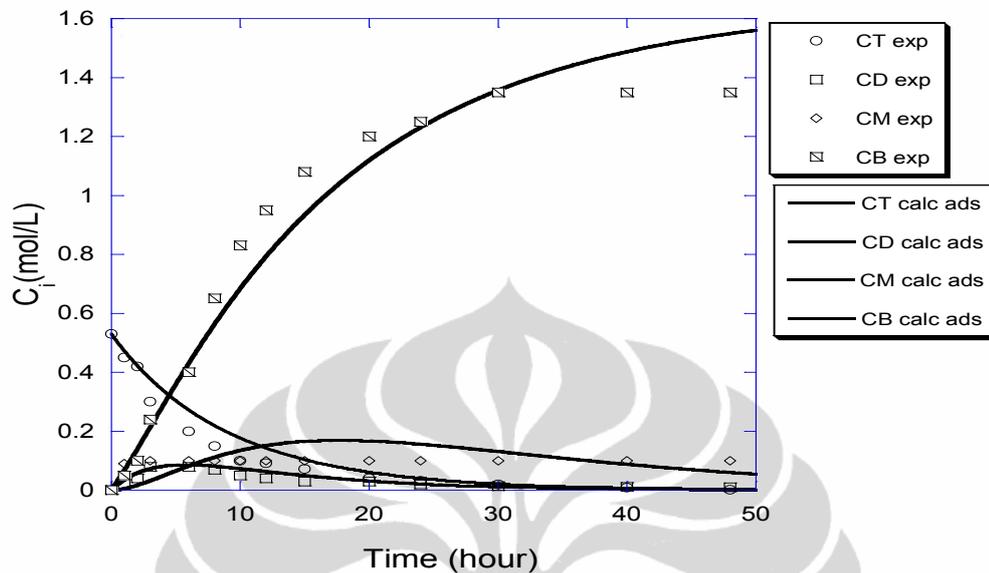
Hasil *Fitting* Model Ping Pong Bi Bi dengan kombinasi mekanisme adsorpsi terhadap data eksperimen di atas menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi digambarkan sebagai berikut :



**Gambar 4.27.** Fitting model kinetika dengan eksperimen menggunakan substrat berupa minyak kelapa sawit dan metil asetat; perbandingan mol 1:12; temperatur reaksi 37 0c; konsentrasi enzim 4% wt. Katalis yang digunakan adalah *Candida rugosa lipase* tersuspensi (atas) dan terimmobilisasi (bawah).



**Gambar 4.28** *Fitting* model kinetika dengan eksperimen menggunakan substrat berupa minyak jelantah dan metil asetat; perbandingan mol 1:12; temperatur reaksi 37 0c; konsentrasi enzim 4% wt. Katalis yang digunakan adalah candida rugosa lipase tersuspensi (atas) dan terimmobilisasi (bawah).



**Gambar 4.29** Fitting model kinetika dengan eksperimen menggunakan substrat berupa minyak kedelai dengan metil asetat (masing – masing 5 gram) katalis *Candida antarctica* lipase terimmobilisasi seberat 0,5 gram; suhu 40°C osilasi 150 kali/menit.

Penyimpangan hampir tidak terjadi pada eksperimen menggunakan biokatalis tersuspensi, sedangkan penggunaan biokatalis terimmobilisasi, penyimpangan yang cukup signifikan terjadi pada komponen intermediet yang terikut dalam proses interesterifikasi. Hasil yang telah diperoleh menunjukkan nilai parameter yang beragam untuk setiap set data yang divalidasi menggunakan model berbasis Ping Pong Bi Bi dengan kombinasi mekanisme adsorpsi. Nilai  $K_1$  pada set data 2 memiliki nilai yang tertinggi, artinya laju pembentukan trigliserida bernilai paling tinggi dari set data lainnya. Dengan nilai  $K_2$  yang besar ini berarti proses penguraian trigliserida cepat terjadi, namun dengan nilai  $K_T$  yang juga tinggi, trigliserida pada set data 2 semakin sulit teradsorp dalam katalis dan mengalami reaksi.

Nilai  $K_2$  umumnya kecil sehingga akumulasi *Diacetyl Monoglycerida* untuk setiap set data hampir tidak terjadi. Konsentrasi *Diacetyl Monoglycerida* dalam setiap waktu reaksi hampir tidak terjadi pada setiap set data karena parameter pembentukannya jauh lebih kecil dari pada konstanta penguraian *Diacetyl Monoglycerida* menjadi gliserol. Nilai  $K_3$  bervariasi untuk setiap set data antara

0.04 hingga 538.6. set data dengan nilai  $K_3$  yang besar adalah set data 2. Dengan nilai  $K_6$  untuk kedua set data yang juga besar maka pembentukan biodiesel dari reaksi elementer penguraian *Diacetyl Monoglycerida* cukup dominan untuk reaksi set data 2.

Pada set data ke 2 nilai  $K_5$  sangat kecil, dengan nilai  $K_2$  yang juga cukup kecil pada set data ini, pembentukan biodiesel dari reaksi elementer penguraian *Monoacetyl Diglycerida* sangat kecil sehingga bersifat *rate limiting step*. Nilai ini menunjukkan bahwa dalam proses ini pembentukan biodiesel oleh *Monoacetyl Diglycerida* dapat diabaikan. Berbeda dengan set data ke 4 nilai  $K_2$  yang kecil tidak diimbangi dengan nilai  $K_5$  yang juga kecil. Hal ini membuktikan bahwa reaksi elementer penguraian *Monoacetyl Diglycerida* memegang peranan yang cukup penting dalam pembentukan biodiesel.

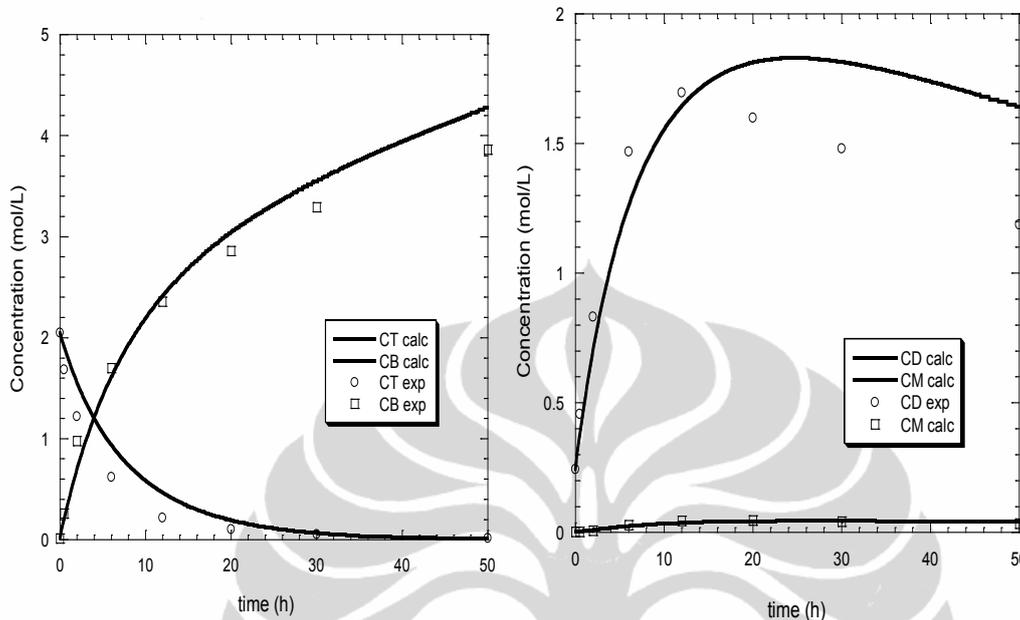
Nilai  $K_4$  pada set data 1, 3 dan 5 memiliki nilai yang hampir sama. dengan nilai  $K_1$  yang tidak juga kecil pada ketiga set set data ini berarti penguraian trigliserida bukan merupakan reaksi yang dominan terhadap pembentukan biodiesel. Konstanta adsorpsi  $K_T$ ,  $K_D$ ,  $K_M$ , dan  $K_B$  pada pada set data pertama dan ketiga bernilai tidak terlalu besar, hal ini menjadikan dasar membenaran bahwa transfer massa untuk penggunaan biokatalis tersuspensi dapat diabaikan.

Dalam plot grafik diketahui bahwa pembentukan biodiesel pada awal reaksi pada set data kedua dan keempat lebih cepat dibandingkan set data yang lainnya. Pada kedua set data ini, reaksi penguraian trigliserida yang berperan penting dalam pembentukan biodiesel sehingga biodiesel lebih cepat setimbang daripada set data lainnya. Khusus untuk set data kelima nilai konstanta  $K_1$ . $K_6$  bernilai tidak terlalu besar sementara nilai konstanta adsorpsi cukup besar. Dengan kondisi seperti ini berarti tidak ada reaksi elementer yang dominan dalam membentuk biodiesel.

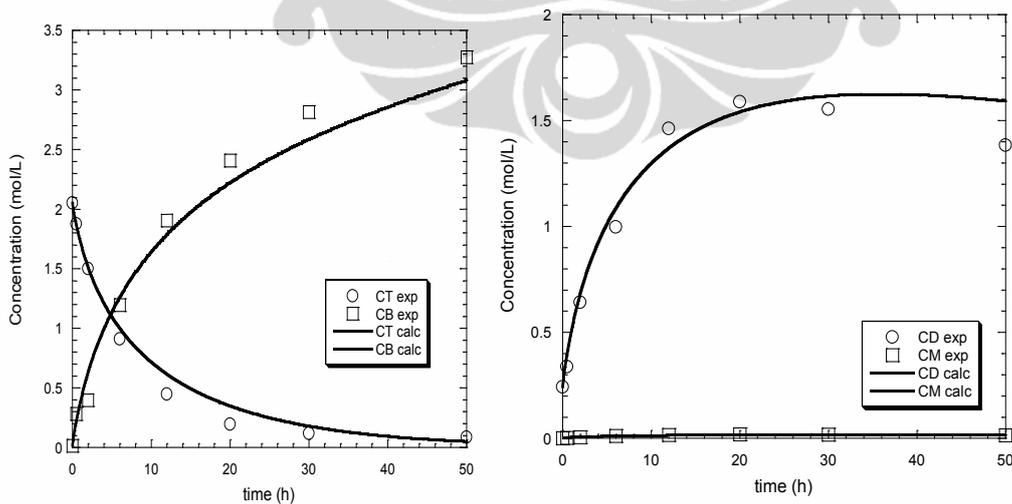
### **C. Hasil *Fitting* Ryan Indra Mukti (2009)**

Langkah pertama dalam melakukan fitting kurva adalah mengasumsikan nilai konstanta, kemudian menyelesaikan persamaan diferensial (persamaan 3.20 – 3.23 dan persamaan 3.37 – 3.40) secara numerik dengan metode Runge – Kutta. Kenaikan waktu diatur 0.1 jam. Nilai *fitting* konstanta yang paling bagus ditentukan dengan metode Simplex dengan meminimalisasi jumlah kuadrat *error*

dari *error* relatif antara nilai yang dihitung dengan nilai pada data percobaan untuk trigliserida, digliserida, monogliserida, dan biodiesel.



**Gambar 4.30** *Fitting* eksperimen sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada  $T=37^{\circ}\text{C}$ , rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic* lipase tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen ( $\square$ ,  $\circ$ ), hasil fitting ( $-$ ).



**Gambar 4.31** *Fitting* eksperimen sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada  $T=37^{\circ}\text{C}$ , rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic* lipase terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen ( $\square$ ,  $\circ$ ), hasil fitting ( $-$ ).

Dari grafik yang terbentuk diketahui konsentrasi biodiesel terus mengalami peningkatan seiring berjalannya reaksi untuk kemudian akhirnya konstan yang menandakan bahwa reaksi telah mencapai kesetimbangan.

**Tabel 4.13** Hasil *fitting* parameter kinetika

Konstanta	Nilai Estimasi	
	Data Biokatalis Tersuspensi	Data Biokatalis Terimmobilisasi
$K_1$	2.44E-01	3.18E-01
$K_2$	1.30E-02	1.58E-02
$K_3$	7.08E+01	2.75E+01
$K_4$	3.33E-03	2.92E-02
$K_5$	7.69E+00	1.55E-02
$K_6$	2.10E+01	1.18E+02
$K_T$	4.06E-01	6.39E-01
$K_D$	4.73E-01	9.55E-01
$K_M$	3.60E-03	5.47E-02
$K_B$	3.16E-02	4.68E-01
<b>Tingkat Error</b>	2.61	1.46

Konsentrasi biodiesel meningkat tajam sejak awal reaksi seperti tanpa ada halangan transfer massa. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan memperhatikan penggunaan pengaduk berkecepatan tinggi pada eksperimen yang dapat membantu proses transfer massa sehingga laju reaksi yang lambat pada tahap awal tidak teramati lagi.

**Tabel 4.14** Sensitivits parameter kinetika

Data Biokatalis Tersuspensi				Data Biokatalis Terimmobilisasi			
Konstanta	Nilai	S	Deviasi (%)	Konstanta	Nilai	S	Deviasi (%)
K <sub>1</sub>	3.66E-01	6.11	133.89	K <sub>1</sub>	4.76E-01	3.95	171.37
	2.44E-01	2.61	min		3.18E-01	1.46	min
	1.22E-01	11.89	354.85		1.59E-01	6.46	343.60
K <sub>2</sub>	1.96E-02	3.59	37.39	K <sub>2</sub>	2.37E-02	3.07	110.44
	1.30E-02	2.61	min		1.58E-02	1.46	min
	6.52E-03	5.14	96.60		7.89E-03	5.70	291.36
K <sub>3</sub>	1.06E+02	3.29	25.74	K <sub>3</sub>	4.12E+01	2.41	65.64
	7.08E+01	2.61	min		2.75E+01	1.46	min
	3.54E+01	4.40	68.31		1.37E+01	3.94	170.21
K <sub>4</sub>	4.99E-03	2.61	0.02	K <sub>4</sub>	4.38E-02	1.46	0.01
	3.33E-03	2.61	min		2.92E-02	1.46	min
	1.66E-03	2.61	0.00		1.46E-02	1.46	0.02
K <sub>5</sub>	1.15E+01	2.61	0.02	K <sub>5</sub>	2.32E-02	1.46	0.00
	7.69E+00	2.61	min		1.55E-02	1.46	min
	3.84E+00	2.70	3.23		7.73E-03	1.46	0.00
K <sub>6</sub>	3.16E+01	2.61	0.00	K <sub>6</sub>	1.77E+02	2.51	72.01
	2.10E+01	2.61	min		1.18E+02	1.46	min
	1.05E+01	3.00	14.71		5.90E+01	4.08	179.68
K <sub>T</sub>	6.08E-01	4.73	80.99	K <sub>T</sub>	9.58E-01	2.54	74.03
	4.06E-01	2.61	min		6.39E-01	1.46	min
	2.03E-01	10.23	291.26		3.19E-01	4.93	237.99
K <sub>D</sub>	7.10E-01	3.27	24.96	K <sub>D</sub>	1.43E+00	2.33	59.98
	4.73E-01	2.61	min		9.55E-01	1.46	min
	2.37E-01	4.52	72.77		4.78E-01	4.08	180.27
K <sub>M</sub>	5.41E-03	3.29	25.73	K <sub>M</sub>	8.20E-02	2.41	65.65
	3.60E-03	2.61	min		5.47E-02	1.46	min
	1.80E-03	4.02	53.81		2.73E-02	3.97	172.15
K <sub>B</sub>	4.75E-02	2.63	0.45	K <sub>B</sub>	7.01E-01	1.62	10.94
	3.16E-02	2.61	min		4.68E-01	1.46	min
	1.58E-02	2.61	0.00		2.34E-01	1.63	11.93

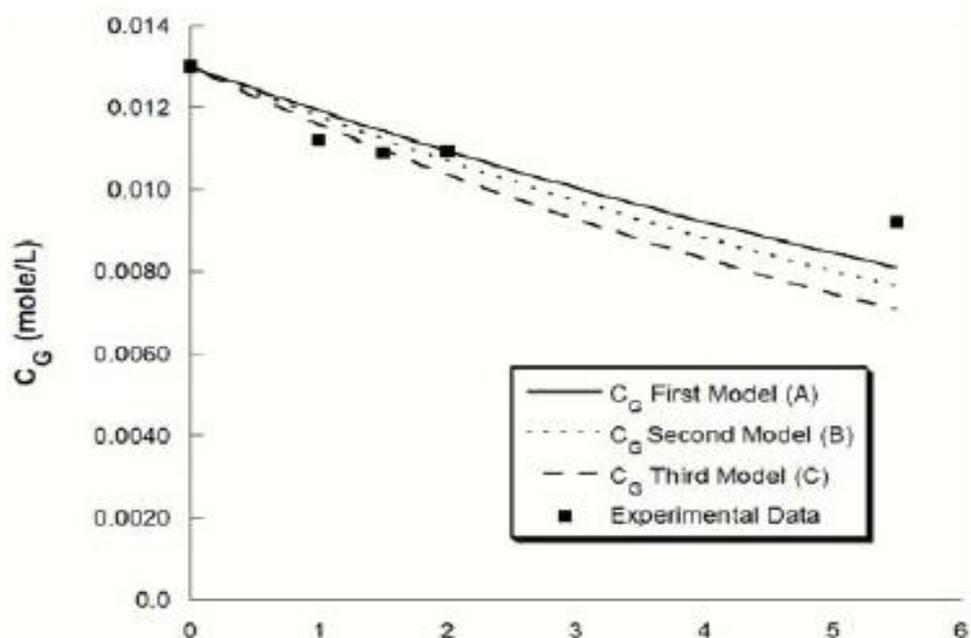
Kurva konsentrasi trigliserida terus menurun selama reaksi sampai akhirnya habis. Penurunan konsentrasi trigliserida terjadi karena bereaksi dengan metil asetat membentuk digliserida. Reaksi ini merupakan tahap awal dari reaksi

keseluruhan pembentukan biodiesel. Seiring dengan curamnya kenaikan kurva konsentrasi biodiesel pada tahap awal reaksi, maka kurva konsentrasi trigliserida menunjukkan perilaku yang sama tapi dengan arah yang berkebalikan. Konsentrasi zat intermediet, digliserida dan monogliserida, selama reaksi selalu rendah. Hal ini karena kedua zat intermediet tersebut tidak terakumulasi tetapi masing-masing langsung bereaksi kembali untuk membentuk zat baru.

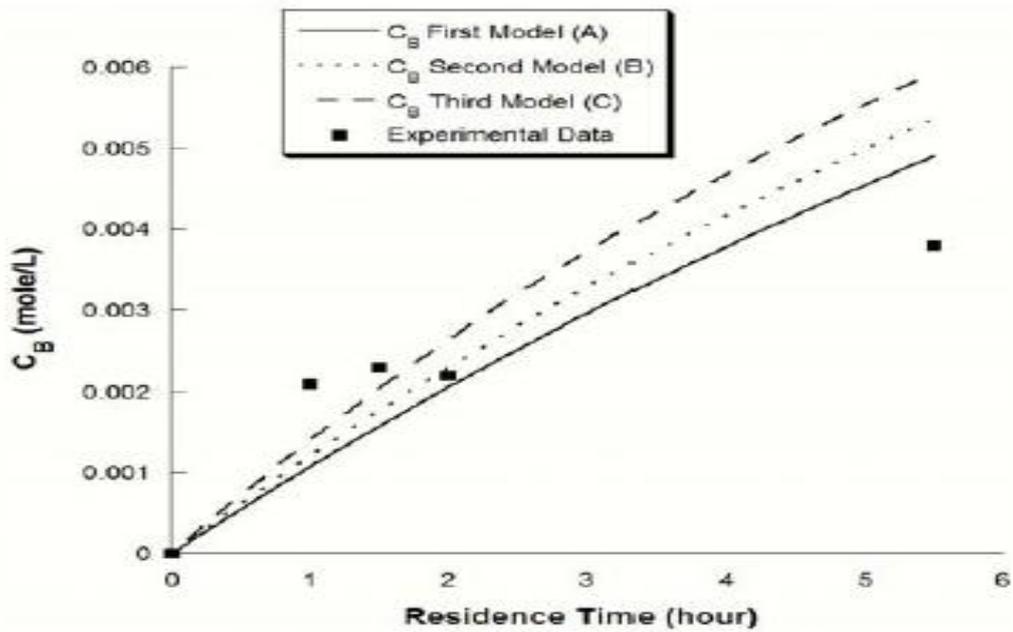
Hasil *fitting* antara data eksperimen dengan hasil pemodelan pada kedua data di atas menunjukkan kesesuaian yang cukup baik untuk seluruh komponen reaksi baik trigliserida, digliserida, monogliserida maupun biodiesel. Artinya model ini telah valid untuk menggambarkan setiap komponen dalam sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan *Porcine pancreatic lipase* tersuspensi.

#### D. *Fitting Kurva Hermansyah, H. et al., (2010)*

Nilai B dan G setiap waktu diploting dengan data percobaan yang akan menghasilkan grafik seperti di bawah ini ;



(A)

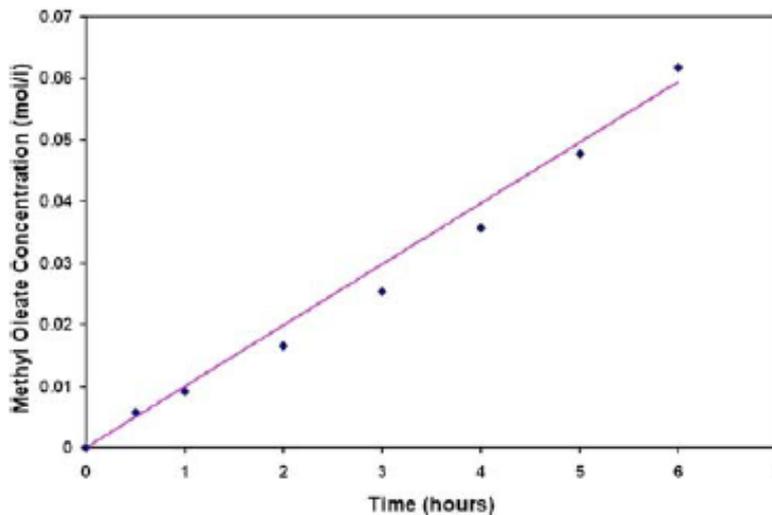


(B)

**Gambar 4.32** Konsentrasi gliserol persatuan waktu (A) dan konsentrasi biodiesel persatuan waktu (B).

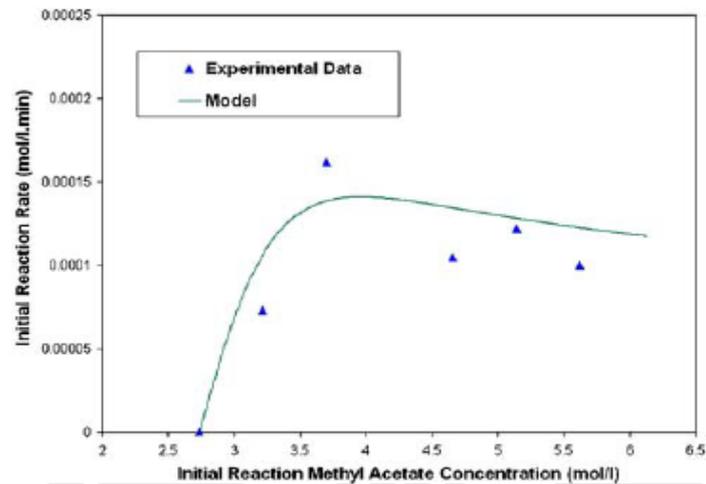
Grafik A menunjukkan konsentrasi gliserol yang terus menurun selama waktu reaksi dan grafik B menunjukkan konsentrasi Biodiesel yang meningkat seiring waktu. Dari ketiga model yang diajukan diawal model C yang memiliki nilai error terkecil yaitu :  $1,2631 \times 10^{-4}$ .

Seperti pada grafik berikut



**Gambar 4.33** Grafik konsentrasi Metil oleat (Biodiesel) vs waktu

Dari data plotting yang dihasilkan dilakukan *fitting* antara konsentrasi metil oleat awal dengan kecepatan awal reaksi sehingga akan dihasilkan grafik hubungan antara data percobaan dengan data model sebagai berikut :



**Gambar 4.34** Grafik perbandingan Data percobaan dan data model antara konsentrasi metil oleat awal dengan kecepatan reaksi awal.

Grafik perbandingan Data percobaan dan data model antara konsentrasi metil oleat awal dengan kecepatan reaksi awal dihasilkan nilai standar kesalahan 0.000045 dan koefisien korelasi 0,862. Kurva di atas menunjukkan hasil *fitting* data eksperimen dan data hasil simulasi dengan menggunakan program *Fortran*. Di sini terlihat konsentrasi biodiesel sebagai produk terus mengalami kenaikan seiring dengan berjalannya reaksi, sedangkan konsentrasi trigliserida sebagai substrat mengalami penurunan. Terus meningkatnya penambahan jumlah substrat yang digunakan selama reaksi berlangsung, maka laju pembentukan produk (biodiesel) yang terbentuk akan semakin meningkat sehingga mendekati nilai konstan, yang mengindikasikan bahwa reaksi telah mencapai kesetimbangan, M. Amida (2010).

Nilai *Error Model Kinetik Reversible* dan *Irreversible* Terhadap Data Percobaan sebagai berikut :

**Tabel 4.15** *Error Model Kinetik Reversible dan Irreversible*

Data Percobaan	Error	
	Reversible	Irreversible
Data 1	0,018267	0,013497
Data 2	4,293609	4,293609
Data 3	0,020081	0,019365
Data 4	0,020972	0,019998
Data 5	5,082526	12,000976
Data 6	1,392389	3,937331
Data 7	1,807098	3,896360
Data 8	0,709072	7,286231

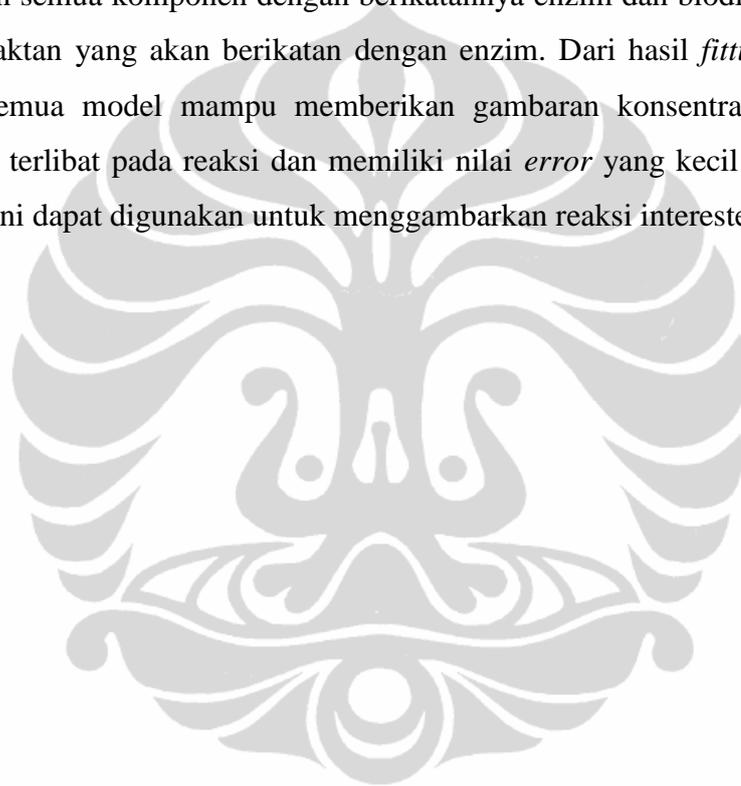
#### 4.3.3 Peta Model Kinetik Dua Substrat-Dua Produk

		Rute Non Alkohol	
		Non Enzim	Enzim
PPBB	Non Inhibisi		Yudistira (2009) Dyah (2009) Anatta (2009) Riyan (2009) Hermansyah (2009)
	Inhibisi	Produk	Noris (2009)
		Substrat	Xu (2004) Ruzich (2011)
Unirespon		Hermansyah (2011)	

**Gambar 4.35** Peta Model Kinetik Berbasis Dua Substrat-Dua Produk

Model kinetik Ping Pong Bi Bi merupakan model kinetik yang oleh banyak peneliti dinilai dapat menggambarkan reaksi enzimatik karena prinsip dari adanya dua substrat - dua produk yang menjadi ciri reaksi enzimatik. Hermansyah, H. *et al*

(2011) mengajukan model kinetik Ping Pong Bi Bi *unirespon* untuk menggambarkan reaksi interesterifikasi. Ruzich, N.I. *et al* (2011) mengajukan model kinetik Ping Pong Bi Bi dengan substrat sebagai pembatas karena pada kenyataannya ada keadaan dimana enzim menjadi jenuh karena konsentrasi memenuhi enzim sehingga enzim tdk bisa lagi menguraikan substrat menjadi produk yang diinginkan. N. Rahmatullah (2009) mengajukan model kinetik Ping Pong Bi Bi dengan Produk sebagai pembatas karena memang enzim dapat berikatan dengan semua komponen dengan berikatannya enzim dan biodiesel akan menghambat reaktan yang akan berikatan dengan enzim. Dari hasil *fitting* kurva menunjukkan semua model mampu memberikan gambaran konsentrasi semua komponen yang terlibat pada reaksi dan memiliki nilai *error* yang kecil sehingga model – model ini dapat digunakan untuk menggambarkan reaksi interesterifikasi.



**PEMETAAN MODEL KINETIKA SINTESIS BIODIESEL  
RUTE NON ALKOHOL**

		<b>Rute Non Alkohol</b>	
		<b>Non Enzim</b>	<b>Enzim</b>
<b>PPBB</b>	Non Inhibisi		Yudistira (2009) Dyah (2009) Anatta (2009) Riyan (2009) Hermansyah (2011)
	Inhibisi	Produk	Noris (2010)
		Substrat	Xu, Y. et al (2004) Ruzich, N.I. et al (2011)
Unirespon		Hermansyah (2009)	
<b>MM</b>	Non Inhibisi		Ekky (2008) Hermansyah (2008) Risan (2008) S. Marno (2008). Endrika (2009)
	Inhibisi	Produk	Bhagwat, S.S <i>et al</i> (2005)
Substrat			
<b>Stoikiometri</b>	Orde 1		
	Orde 2	<i>Reversible</i>	Mutia (2010) Casas, A. et al. (2011)
		<i>Irreversible</i>	Mutia (2010) Casas, A. et al. (2011)
	Orde 4		

**Gambar 4.36** Peta Model Kinetika Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol

## BAB V

### KESIMPULAN

1. Model kinetika berbasis mekanisme bertingkat reversibel khususnya untuk data tersuspensi memiliki validitas yang cukup tinggi dalam menggambarkan profil konsentrasi reaktan, produk, dan intermediet pada sintesis biodiesel rute non alkohol bila dibandingkan dengan reaksi bertingkat irreversibel. Mekanisme reaksi bertingkat yang dihasilkan memberikan gambaran sintesis biodiesel rute non alkohol yang lebih baik bila menggunakan biokatalis tersuspensi dari pada biokatalis terimmobilisasi.
2. Model kinetika berbasis Michaelis Menten merupakan model yang mampu mendeskripsikan perilaku reaktan dan produk yang terlibat selama reaksi. Parameter kinetika diperoleh dengan melakukan *fitting* kurva berdasarkan model kinetika terhadap data kinetika sintesis biodiesel secara enzimatik. Hanya saja model kinetika reaksi ini belum bisa mendiskripsikan reaksi yang melibatkan lebih dari satu substrat maupun produk.
3. Model Kinetika reaksi berbasis Ping-Pong Bi Bi mampu mendeskripsikan dengan tepat perilaku setiap komponen dalam interesterfikasi trigliserida menjadi biodiesel menggunakan *Candida rugosa* lipase tersuspensi, hanya saja perilaku komponen intermediet dalam penggunaan Enzim terimmobilisasi belum mampu terdeskripsi dengan baik menggunakan model ini. Meski begitu, sebagian besar konstanta kinetika yang dihasilkan dari model kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi memiliki tingkat sensitivitas yang tinggi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anatta Wahyu Budiman (2009). *Model Kinetika Reaksi Berbasis Ping-Pong Bi Bi Untuk Sintesis Biodiesel Menggunakan Candida Rugosa Lipase Sebagai Biokatalis*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Arya Yudistira (2009). *Kinetika Unirespon Berbasis Mekanisme Ping Pong Bi Bi Untuk Sintesis Biodiesel Melalui Rute Non Alkohol Pada Reaktor Packed Bed*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Bhagwat, S.S, et. al.,(2004). *Transesterification of substituted ethanol – modeling studies*. *Chemical Engeneering Department, Institute of chemical technology, Universitas of Mumbai, Matunga, Mumbai 400 019, India*. *Biochemical Engineering Journal* 2004
- Casas A, et al (2011). *Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production*. *Department of Chemical Engeenering, Institute for Chemical and Enviromental Technology (ITQUIMA), University of Castilla\_La Mancha, Adv. Chamilo Jose Celas/n 13071, Ciudad Real, Spain*. *Chemical Engineering Journal* 2011
- Dyah Ayu Prameshwari (2009). *Sintesis Biodiesel Dari Minyak Goreng Bekas Melalui Rute Non Alkohol Menggunakan Biokatalis Terimmobilisasi Pada Reaktor Packed Bed*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Endrika Andini T (2009). *Model Kinetika Berbasis Mekanisme Michaelis-Menten Untuk Sintesis Biodiesel Secara Enzimatik*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Hermansyah H, et al (2008). *Kinetika Sintesis Biodiesel Menggunakan Biokatalis Novozyme 435*. *Jurnal Teknologi*, Edisi No. 3 Tahun XXII, September 2008, 109 - 114 ISSN 0215-1685.
- Hermansyah H, et al (2009). *Interesterification of triglyceride with methyl acetate using lipase to produce biodiesel*. *Abstracts / Journal of Bioscience and Bioengineering* 108 (2009) S41–S56.
- Hermansyah H, et al (2011). *Non-Alcohol Route of Biodiesel Synthesis from Used Cooking Oil Using Immobilized Biocatalyst in Packed Bed Reactor*. *Journal of Sustainable Energy & Environment* 2 (2011) 1-5.

- M. Ekky Rizkiyadi. (2009). *Reaksi Intesterfikasi Minyak Jelantah dengan Metil Asetat menggunakan Candida Rugosa lipase untuk Memproduksi Biodiesel*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Mutia Amida (2010). *Model Kinetika Berbasis Mekanisme Reaksi Bertingkat Reversibel dan Irreversibel Untuk Reaksi Sintesis Biodiesel Secara Enzimatis Melalui Rute Non Alkohol*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Noris Rahmatullah (2009). *Model Kinetika Berbasis Mekanisme Ping Pong Bi Bi untuk Interesterfikasi Trigliserida Menjadi Biodiesel Secara Enzimatis*. Tesis Program Magister Fakultas Teknik UI, Depok.
- Septhian Marno (2008). *Interesterfikasi Mnyak Kelapa Sawit dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis untuk Memproduksi Biodiesel*. *Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok*,
- Ruzich N. I & A. S. Bassi (2011). *Proposed Kinetic Mechanism of Biodiesel Production Through Lipase Catalysed Interesterification with a Methyl Acetate Acyl Acceptor and Ionic Liquid [Bmim][Pf6] Co-Solvent*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).
- Risan Aji Surendro (2008). *Kinetika Unirespon Berbasis Mekanisme Ping Pong Bi Bi Untuk Sintesis Biodiesel Melalui Rute Non Alkohol Pada Reaktor Packed Bed*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Ryan Indra Mukti (2009). *Model Kinetika Reaksi Berbasis Ping Pong Bi Bi Untuk Sintesis Biodiesel Menggunakan Porcine Pancreatic Lipase Sebagai Biokatalis*. Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok.
- Xu Y, et al (2005). *Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetat as the acyl acceptor*. Journal of molekular catalysis B : Enzymatic, 2005. 32 : 241-245.